



**Universidad  
Andrés Bello®**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ciencias de la Tierra

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA  
PILOTO DE LABORATORIO DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES Y  
ELECTRO OBTENCIÓN DE COBRE.**

Memoria para optar al título de Ingeniero Civil en Metalurgia.

Autor:

Cristóbal Matías Páez Collao

Profesor guía:

Dr. Germán Cáceres Arenas

Viña del mar, 2017.

## Dedicatoria

No fue un camino fácil, pero la satisfacción de haberlo terminado de la mejor manera es un sentimiento invaluable para mí y para mis pilares, mis soportes, mis padres. A mi mamá Olga Collao y mi papá Adán Paez, quienes me enseñaron que rendirse y tirar la toalla no es opción, que con humildad se puede llegar a cualquier lado. Lo que hoy estoy logrando es en gran medida gracias a ellos.

A mis tíos, mis segundos padres, Tía Teresa y Tío Guillermo, quienes siempre me recibieron como un hijo más en Pichidangui y que siempre me han apoyado en todo lo que querido realizar. Gracias por los consejos y por hacer de mí una mejor persona cada vez.

Hay amigos que están toda la vida, tengo la suerte de contar con ellos, los que desde pequeños crecimos en Pichidangui y aun continuamos apoyándonos en todo, sé que este logro es parte de todos.

Durante mi paso por la universidad conocí grandes personas, una de ellas es mi compadre Jonathan Walls, un gran amigo. Que hoy estamos terminando este proceso y que sin duda se nos vienen muchas más experiencias que contar en el futuro.



## Agradecimientos

Quiero agradecer a aquellas personas que fueron un aporte en la realización de esta memoria de pregrado, que de alguna manera u otra me brindaron su ayuda para lograr construir toda la planta de laboratorio.

Comenzando por mi profesor guía y director de carrera Don Germán Cáceres Arenas, por el apoyo logístico, la buena disposición siempre ante cualquier inquietud y el compromiso ante la memoria. A Zabdy Poblete, quien, gracias a su aporte de materiales, herramientas e ideas de desarrollo me permitió simplificar la realización del proyecto. A Don Máximo Díaz, encargado de laboratorio de metalurgia, por su apoyo técnico y buena disposición en todo lo que yo necesitara. Al director de carrera de la escuela de Diseño gráfico, Alan Fox, por permitir la utilización de las maquinarias de los laboratorios de dicha carrera. Y finalmente a los compañeros de la carrera de ingeniería civil en metalurgia, de distintos años que siempre me apoyaron y me ayudaron en las distintas etapas del proceso. A todos ellos, gracias totales.

## Tabla de contenido

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Chile y la minería del cobre. ....	1
1.2. Motivación .....	2
1.3. Objetivos .....	3
1.3.1. Objetivo general.....	3
1.3.2. Objetivos específicos .....	3
<b>2. Marco teórico.....</b>	<b>4</b>
2.1. El proceso hidrometalúrgico de cobre .....	4
2.2. Lixiviación .....	6
Chancado .....	6
Aglomeración.....	7
Lixiviación .....	9
2.3. Extracción por solventes .....	10
Función de SX .....	10
Mecanismo de transferencia de cobre .....	11
Reacción de extracción .....	12
Reacción de re-extracción .....	13
Selectividad .....	14
Influencia del pH.....	14
Extractantes, solventes y modificadores. ....	16
El extractante.....	17
El solvente .....	20
Recuperación de las propiedades del extractante. ....	22
2.4. Electro obtención .....	23
Química del proceso.....	23
Velocidad de Reacción .....	25
Densidad de corriente .....	25
Ley de Faraday.....	26
Etapas de una reacción electroquímica .....	26
Electro cristalización.....	28
Voltaje de celda .....	30
<b>3. Procedimiento experimental .....</b>	<b>31</b>

3.1.	<b>Dimensionamiento general de planta .....</b>	<b>31</b>
3.2.	<b>Diseño y construcción etapa de extracción por solventes .....</b>	<b>32</b>
	Elementos de diseño .....	33
	Mezclador .....	33
	Decantador .....	34
	Construcción de las celdas de extracción por solventes.....	37
3.3.	<b>Diseño y construcción etapa de electro obtención.....</b>	<b>41</b>
	Elementos de diseño .....	41
	Construcción de celda de electro obtención.....	48
4.	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>54</b>
4.1.	<b>Resultados etapa electro obtención .....</b>	<b>56</b>
5.	<b>Conclusiones.....</b>	<b>66</b>
6.	<b>Bibliografía.....</b>	<b>68</b>
7.	<b>Anexos .....</b>	<b>70</b>
7.1.	<b>ANEXO I.....</b>	<b>70</b>
	Determinación estequiométrica generación de ácido sulfúrico( $H_2SO_4$ ) en electro obtención. ....	70
7.2.	<b>ANEXO II .....</b>	<b>71</b>
	Diseño etapa de electro obtención .....	71
	Criterios para el diseño del mezclador .....	72
	Criterios para el diseño del decantador.....	73
	Calculo de velocidad de agitación del rotor.....	73
	Velocidad de depósito .....	74
	Superficie catódica total .....	74
	Cálculo de intensidad de corriente requerida .....	75
7.3.	<b>ANEXO III.....</b>	<b>76</b>
7.4.	<b>ANEXO IV.....</b>	<b>77</b>
	Determinación masa de cobre depositada teórica para prueba experimental .....	77
	Determinación eficiencia de corriente .....	77
	Determinación de consumo de energía.....	78

## Índice de ilustraciones

Ilustración 1 Mapa mundial de países con principales reservas de cobre del mundo. ....	2
Ilustración 2 Proceso productivo de cobre a partir de minerales oxidados. Hidrometalurgia y electrometalurgia. ....	5
Ilustración 3 Extractabilidad de elementos metálicos disueltos, en función del pH, con una oxima comercial (LIX 84) .....	16
Ilustración 4 Representación de la estructura de una oxima. ....	17
Ilustración 5 Clasificación de tipos de depósitos metálicos (según Winand). ....	29
Ilustración 5 Representación generalizada de los flujos en hidrometalurgia del cobre. ....	32
Ilustración 7 Diseño 3D rotor para mezclador de extracción por solvente. ....	34
Ilustración 8 Descripción de etapa de extracción. ....	35
Ilustración 9 Vista lateral y frontal de celda de extracción por solventes, realizado en AutoCAD 2017 .....	35
Ilustración 10 Vista frontal de celda de extracción por solventes, realizado en AutoCAD 2017 .....	36
Ilustración 11 Diseño 3D de Celda de Extracción por solventes en AutoCAD 2017. ....	36
Ilustración 12 Armado y pegado de piezas de celda de extracción con solventes usando cloroformo y prensas denominadas "sargentos". ....	38
Ilustración 13 Celda de extracción por solventes construida sin rotor en su interior. ....	39
Ilustración 14 Cátodo de acero inoxidable 316L de 3 mm de espesor, con sus respectivas medidas. ....	44
Ilustración 15 Ánodo de plomo de 6 mm de espesor utilizado en el proceso de electro obtención .....	45

Ilustración 16 Representación gráfica del flujo de corriente que ingresa por la barra de cobre y cruza a través de celda de electro obtención con una intensidad de corriente de 3,6 A. ....	46
Ilustración 17 Diseño 3D de celda de electro obtención de cobre, realizada en AutoCAD 2017 .....	47
Ilustración 18 Corte de la pletina de cobre para generar los espacios de contacto con los cátodos y ánodos. ....	48
Ilustración 19 Ensamble de cátodos y ánodos sobre la barra de alimentación de la celda de electro obtención .....	49
Ilustración 20 Celda electro obtencion finalizada y llena de electrolito listo para comenzar a operar. ....	50
Ilustración 21 Vista periférica en 3D de nivel 1 de planta piloto de laboratorio, diseño realizado en AutoCAD 2017 .....	52
Ilustración 22 Vista periférica nivel -1 de planta piloto de laboratorio, zona de bombeo de soluciones. Diseño realizado en AutoCAD 2017. ....	52
Ilustración 23 Unidad de Extracción durante prueba de funcionamiento. ....	54
Ilustración 24 Unidad de re-extracción durante prueba de funcionamiento. ....	55
Ilustración 25 Planta piloto de laboratorio de extracción por solvente y electro obtención de cobre en funcionamiento. ....	55
Ilustración 26 Cátodo de cobre de mala calidad física, textura porosa electro obtenido en una de las pruebas .....	58
Ilustración 27 Cátodo de cobre electro obtenido, aun sin despegar, de buena calidad física. ....	59
Ilustración 28 Producción obtenida de cátodos de cobre, 17,2 g en un tiempo de 4 horas. ....	64
Ilustración 29 Cátodos de cobre electro obtenidos. Cristobal paez9 .....	65

## Índice de tablas

Tabla 1 Características principales de algunos diluyentes. ....	21
Tabla 2 Composición química de un cátodo de acero inoxidable 316L (low carbon) usado en electro obtención de cobre. ....	43

Tabla 3 Composición química de un ánodo de plomo usado en electro obtención de cobre.....	44
Tabla 4 Composición química de un cátodo de cobre grado A.....	56

## Resumen

El presente trabajo de título tiene como objetivo general disponer de una planta piloto de laboratorio de lixiviación/extracción por solvente/electro obtención de minerales oxidados de cobre que pueda ser utilizada en las actividades prácticas de laboratorio de la carrera de Ingeniería Civil en Metalurgia de la Universidad Andrés Bello, sede Viña del Mar.

El desarrollo de este proyecto comenzó por el dimensionamiento de la planta, para la cual se estableció una producción de 4 g/h de cobre catódico, parámetro necesario para realizar el dimensionamiento completo. Además, se determinó los flujos de orgánico y de acuoso, que fueron 8 L/h para cada uno. Luego se procedió a realizar el diseño, el cual cuenta con una unidad de extracción, una unidad de re-extracción, una unidad de electro obtención y sus respectivos tanques de almacenamiento. Se modeló cada unidad en 3D mediante el uso de AutoCAD. Al llevar a cabo la construcción de cada unidad, se utilizó como material principal, acrílico transparente de 10 mm.

El resultado de este trabajo fue la puesta en marcha de la planta piloto de laboratorio, operando en continuo con todos los flujos ajustados a los requerimientos establecidos en el dimensionamiento. En una de las pruebas de la etapa de electro obtención con una duración de 4 horas, se obtuvieron 17,2 g de cobre electro depositado con una eficiencia de corriente de 98,22%.

Se pudo concluir que la operación de un circuito continuo de nivel de laboratorio permite obtener y analizar una variedad de información, que podría ser útil para diseños a escala industrial. Uno de los datos influyentes en el gasto energético es la temperatura del electrolito, mientras más alta la temperatura, menor es el voltaje de celda y, por lo tanto, el consumo energético es menor.

## **1. Introducción**

En el presente apartado se aborda una presentación sobre cómo se desempeña el procesamiento metalúrgico para el tratamiento de minerales oxidados de cobre a través de la vía hidrometalúrgica. Se describe concisamente cada fase de este proceso, analizando los métodos y tecnologías actuales de procesamiento más empleados, en la gran minería y también a escala de laboratorio, tal como lo son las plantas pilotos de laboratorio. Estas últimas permiten simular a una escala de laboratorio los procesos de las grandes compañías mineras que producen a escala industrial.

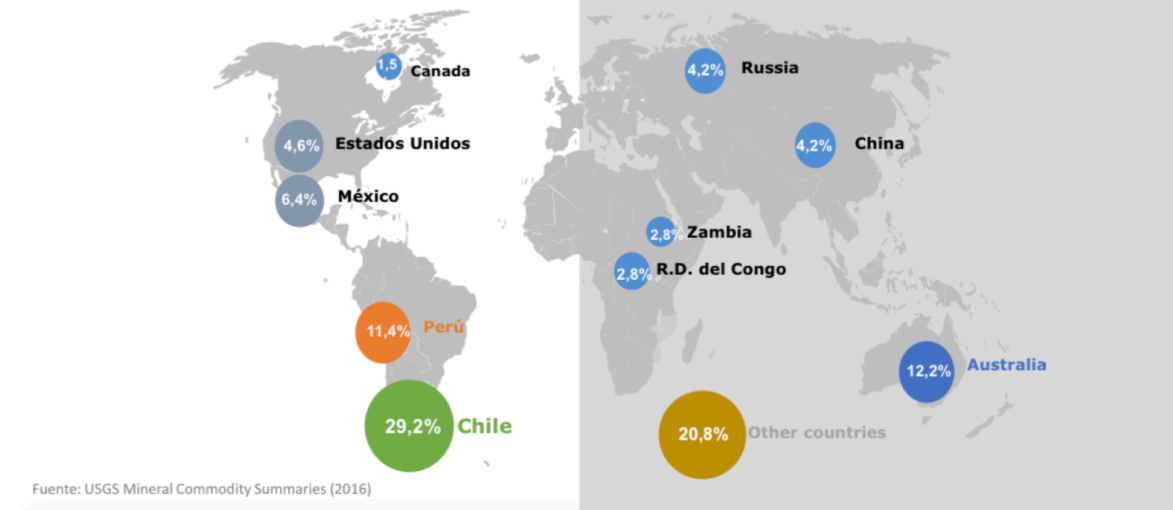
### **1.1. Chile y la minería del cobre.**

La industria minera del cobre es considerada como la principal actividad económica de Chile, y una de las más importantes del mundo debido al alto consumo de este metal rojo fundamentalmente por China en su uso intensivo en construcción, infraestructura, aplicaciones electrónicas, industria computacional y sectores asociados.

A escala mundial, el continente americano alberga la mayor parte de las reservas de cobre siendo Chile el país con las mayores reservas explotables, las que alcanzan a 210 Mt de cobre fino, siendo equivalente a un 29,17% (ilustración 1) del total de cobre explotable a nivel mundial. A su vez, Australia en los últimos años ha incrementado considerablemente sus reservas de cobre, ocupando el segundo lugar con 89 Mt. Perú se ubica en tercer lugar con 81 Mt, seguido por México con 46 Mt y Estados Unidos con 35 Mt de cobre.



✓ **POTENCIAL GEOLÓGICO  
RESERVAS DE COBRE**



*Ilustración 1 Mapa mundial de países con principales reservas de cobre del mundo.*

## 1.2. Motivación

La razón que impulsa a realizar esta memoria es principalmente fomentar el crecimiento de la carrera de Ingeniería Civil en Metalurgia de la universidad Andrés Bello, sede viña del mar, al ser una carrera nueva donde ésta será la primera generación de titulados. Sin embargo, en estos 2 últimos años, ha logrado posicionarse dentro de la región como carrera. Al disponer de laboratorios metalúrgicos de excelente calidad, los cuáles serán potenciados con la incorporación de nuevos equipos tal como lo será esta planta piloto de laboratorio. Aportando en el aprendizaje, formación y desarrollo de las futuras generaciones de ingenieros civil en metalurgia en progreso.

### **1.3. Objetivos**

En este apartado se proponen los objetivos del trabajo de memoria, comenzando por los objetivos generales y más relevantes, seguidos por los objetivos específicos o secundarios.

#### **1.3.1. Objetivo general**

- Disponer de una planta piloto de laboratorio de lixiviación/extracción por solvente/electro obtención de minerales oxidados de cobre que pueda ser utilizada en las actividades prácticas de laboratorio de las asignaturas de hidrometalurgia y electrometalurgia de la carrera de ingeniería civil en metalurgia de la universidad Andrés Bello, sede Viña del mar.

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Realizar una revisión bibliográfica del tema.
- Realizar la ingeniería básica para el proyecto y diseño de planta piloto de laboratorio.
- Construir la planta piloto de laboratorio.
- Ejecutar la puesta en marcha de la planta piloto de laboratorio.
- Realizar una actividad demostrativa ante alumnos y profesores de la carrera de Ingeniería Civil en Metalurgia de la Universidad Andrés Bello.
- Otra aplicación que tendrá esta planta de laboratorio es emplearla en las actividades de difusión y vinculación con el medio hacia los alumnos de enseñanza media de la V región de Valparaíso.

## **2. Marco teórico**

### **2.1.El proceso hidrometalúrgico de cobre**

El cobre es un elemento metálico que puede ser recuperado a partir de minerales sulfurados o bien de minerales oxidados, donde según el tipo de minerales de la mina, su tratamiento tomará una de estas dos vías de procesamiento de cobre.

Para los minerales de cobre asociados con oxígeno la recuperación se realiza por la vía de la hidrometalurgia, es decir, reacciones químicas en soluciones acuosas.

Para los minerales de cobre sulfurados, la obtención se realiza generalmente por la vía de la pirometalurgia, la cual corresponde a procesos a elevadas temperaturas.

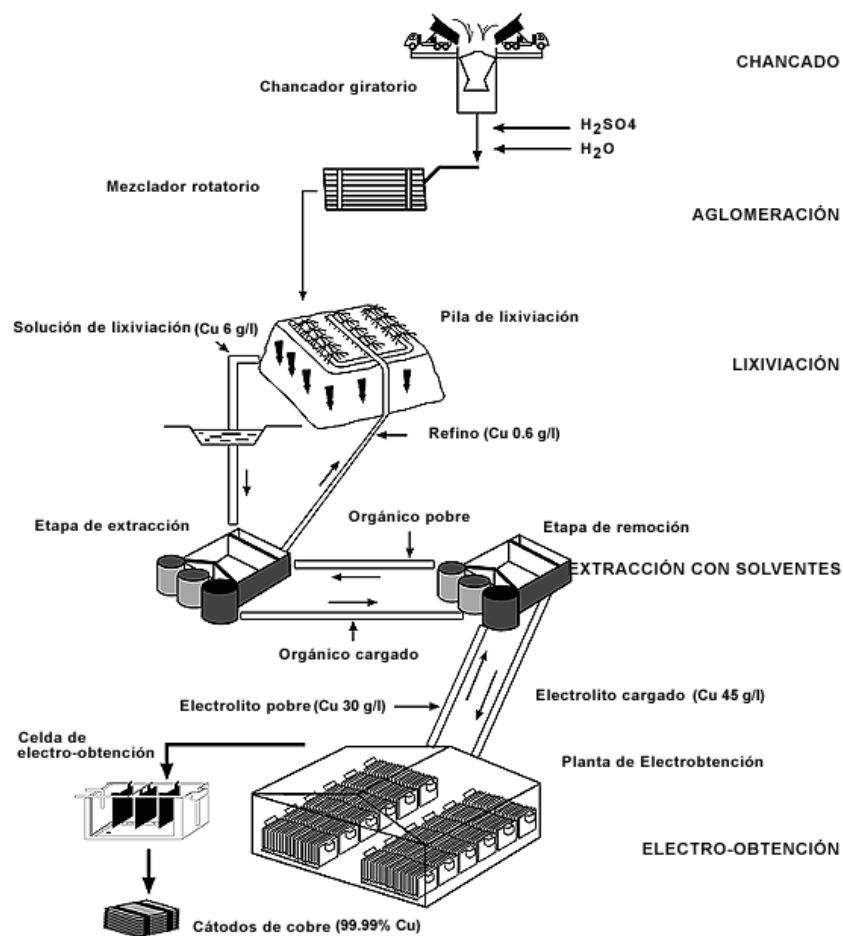
Se denominan hidrometalúrgicos los procesos de extracción de los metales que se realizan con métodos físico-químicos en fase líquida. El ejemplo más representativo es el aplicado en la obtención de cobre, a través de lixiviación en pilas, extracción por solventes y electro obtención.

La hidrometalurgia se desarrolla en general en tres etapas sucesivas:

- La primera etapa es conocida como lixiviación y consta de disolución selectiva de los metales en una solución acuosa, desde los minerales que lo contienen. En este caso de cobre, a partir de minerales oxidados.
- En la segunda etapa se realiza el procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso producido en la etapa anterior, mediante agentes externos que permiten la purificación y/o

concentración de los metales que se busca producir. En este caso, se emplea la extracción por solventes y se utilizan extractantes orgánicos.

- En la tercera etapa se recuperan selectivamente las especies metálicas disueltas en el medio acuoso generado. Esta etapa es conocida como electro obtención, la cual genera como producto final el cobre metálico, o cátodo de cobre con una pureza de 99,99% Cu.



*Ilustración 2 Proceso productivo de cobre a partir de minerales oxidados. Hidrometalurgia y electrometalurgia.*

## **2.2. Lixiviación**

La lixiviación es la disolución selectiva de los componentes de un mineral en una solución, a través de un proceso de reacción y transporte de materia. Expresándolo en términos generales, consiste en la remoción de una o varias sustancias solubles, mediante la acción de un agente lixivante que disuelve la sustancia o metal de interés, permitiendo su recuperación desde el mineral.

La lixiviación conforma la principal operación de la ruta hidrometalúrgica en el procesamiento de minerales oxidados de cobre.

Existen diversos tipos de lixiviación, y la elección de uno de ellos va a depender principalmente de la ley del mineral, la mineralogía, la granulometría, el tipo de contacto entre la solución lixivante y el mineral a tratar.

Este trabajo se enfoca solo en la lixiviación en pilas, que será representada mediante lixiviación en columna. En esta, el agente lixivante entra en contacto con el lecho rocoso y a medida que desciende gradualmente a través de él, va disolviendo el o los metales de interés. Esta solución rica (SR) o pregnant leach solution (PLS) se recoge por el fondo para luego dirigirse a una etapa de extracción por solventes.

Dentro de las principales etapas de la lixiviación se encuentran el chancado, la aglomeración y la lixiviación propiamente tal.

### **Chancado**

Una vez extraído el material con minerales de cobre, la primera etapa de proceso a la que es sometido, es el chancado, esto con el objeto de llevarlo a una granulometría previamente estudiada, con el fin de maximizar la extracción. El chancado consiste en un proceso de fragmentación del mineral y se realiza, en general, en varias etapas: chancado primario, secundario, y en algunos casos terciario, con el objeto de obtener un material mineralizado de un tamaño máximo entre 3/4" y 2". Este tamaño es suficiente para dejar expuesta la superficie de las partículas de mineral a la infiltración de la solución ácida. Es

importante notar que desde el punto de vista hidrometalúrgico, la reducción de tamaño es favorable, ya que aumenta la recuperación de cobre, no obstante, disminuye la permeabilidad del mineral, afectando el drenaje de la pila y la recuperación de las soluciones.

### **Aglomeración**

El proceso de aglomeración consiste en mezclar el material chancado con agua y ácido sulfúrico, de tal manera que las partículas finas se adhieran entre ellas y con las partículas más gruesas, formando lo que se conoce como glómeros. La cantidad de agua y ácido sulfúrico que se utiliza en el proceso de aglomerado son factores que influyen en conseguir un proceso óptimo. El agua agregada en el proceso de aglomeración provee al material de una cohesión aparente, la cual ayudará a ligar el material fino con el grueso, formando un glómero, que, si bien no tiene una gran consistencia mecánica, sí es adecuado para el proceso productivo.

La cantidad de agua que se debe agregar depende fuertemente de las características del mineral: contenido de finos, plasticidad de los finos, tamaño máximo de partículas, etc.

El ácido sulfúrico agregado en el proceso de aglomeración cumple la función de comenzar a solubilizar el cobre soluble en ácido. Además, produce la inhibición de la formación de la sílice coloidal.

La cantidad de ácido requerida en esta etapa depende directamente de la caracterización química del mineral, sobre todo del consumo de la ganga, materia que reacciona y consume ácido, y entrega impurezas al sistema. No se puede agregar más ácido en esta etapa que el consumido por la ganga en la planta industrial. Por el contrario, siempre es bueno agregar algo menos y adicionar el resto en las soluciones de lixiviación para mantener los equilibrios.

Para el proceso de aglomeración de minerales con alto contenido de finos, se utilizan tambores rotatorios, los que consisten en unidades cilíndricas con un largo de alrededor de 2,5 a 3,5 veces su diámetro. Estos tambores giran a una velocidad bastante baja, entre 5 a 10 rpm, y están montados de tal manera de tener una inclinación que no supera los 8°. El tiempo de residencia del mineral en el tambor es de alrededor de un minuto, lo que se considera adecuado para lograr una buena mezcla del mineral con el agua y el ácido, y obtener una calidad mecánica aceptable del mineral aglomerado.

Los minerales donde la fracción fina es baja, son humectados con agua o solución ácida, y los glómeros son formados a medida que el mineral es agitado durante el manejo y la construcción de la pila.

En resumen, la etapa de aglomeración cumple los siguientes objetivos:

- Mejora las condiciones de flujo dentro de la pila, ya que la aglomeración contribuye en contener los finos dentro de los glómeros, ayudando a evitar que éstos afecten el drenaje de la pila
- Permite homogeneizar el mineral en el lecho de la pila, ayudando a evitar el desarrollo de flujos preferenciales. Esto ocurre debido a que las partículas tienen un tamaño más uniforme, disminuyendo la segregación. Pese a lo anterior, la literatura muestra que en las pilas de mineral aglomerado se produce segregación de todos modos.
- Humecta el mineral antes de depositarlo en la pila, de tal manera de evitar la disminución de permeabilidad que podría producirse debido a posibles expansiones de las arcillas presentes en el mineral.
- Comienza la sulfatación del cobre, aumentando la velocidad de lixiviación.

Un buen aglomerado muchas veces es la clave del éxito de la planta, debido a que esta etapa es la que tiene la misión de lograr un lecho de mineral homogéneo y permeable, que es parte esencial del proceso productivo de la lixiviación, es decir, tener una pila en la cual la solución de lixiviación pase por

todas y cada una de las partículas de mineral, entregando el ácido sulfúrico faltante para lograr una buena recuperación del cobre.

### **Lixiviación**

Una vez formada la pila, se vierte lentamente una solución ácida en su superficie a través del sistema de riego. Esta solución se infiltra en la pila hasta su base, produciéndose la extracción del cobre y otras impurezas del mineral. En la base, la solución es recogida por el sistema de drenaje y llevada fuera del sector de las pilas mediante el sistema de evacuación.

La cinética de lixiviación de una partícula se mejora cuando el mineral es más fino, pero otras consideraciones a nivel macroscópico como la permeabilidad y la aireación son favorecidas cuando el chancado es más grueso. El tamaño óptimo tendrá un compromiso entre estos factores y el costo de chancar.



### 2.3. Extracción por solventes

La extracción por solvente es un proceso que sirve para concentrar y purificar los metales valiosos que se encuentran en soluciones enriquecidas provenientes de procesos de lixiviación, a grandes rasgos, la extracción por solvente es un proceso de transferencia de masa en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles (intercambio iónico líquido). En este proceso se utilizan reactivos químicos orgánicos que tienen un alto grado de afinidad con ciertos iones metálicos y casi nula afinidad con iones contaminantes como el hierro, calcio, magnesio, cloro etc. Una vez realizada la extracción por solvente se obtiene una solución de Sulfato de cobre, la cual es llevada a un proceso de electro-obtención para posteriormente producir cátodos de cobre de alta pureza.

#### **Función de SX**

Una interpretación de la función por parte de la extracción por solventes en la producción de cobre sería:

- Se busca contactar el PLS que contiene  $\text{Cu}^{+2}$  con la fase orgánica de tal manera que el  $\text{Cu}^{+2}$  es extraído de la solución de fase acuosa (PLS) hacia el extractante orgánico.
- Generar la separación por diferencia de gravedad específica la solución de lixiviación acuosa agotada de cobre (llamada refino), del orgánico cargado de cobre.
- Recircular el refino generado hacia la etapa de lixiviación.
- Enviar el orgánico cargado para que se contacte con el electrolito pobre proveniente de la electro obtención. Este suceso se encarga de re-extraer el  $\text{Cu}^{+2}$  desde el orgánico cargado hacia el electrolito, transformándose en un electrolito rico.
- Generar la separación por diferencia de gravedad específica la fase orgánica del electrolito (fase orgánica).
- Recircular el orgánico descargado para que contacte con la solución rica

de lixiviación (PLS).

- Enviar el electrolito rico hacia los tanques de acumulación para aumentar la temperatura de este.

### **Mecanismo de transferencia de cobre**

El proceso de extracción por solvente se fundamenta en la reacción reversible de intercambio iónico entre las dos fases inmiscibles, controlado químicamente por la acidez o el pH de la fase acuosa. De esta manera se produce un intercambio iónico que mantiene en equilibrio el sistema liberando ácido de acuerdo a la estequiometría del sistema.

La extracción por solventes está contemplada de dos etapas consecutivas, notoriamente identificadas como etapa de extracción y re-extracción.

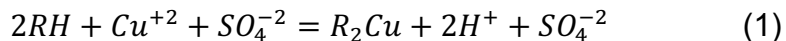
La etapa de extracción comienza cuando la solución rica proveniente de las pilas es mezclada con la fase orgánica (orgánico descargado), para extraer selectivamente el cobre obteniendo una solución pobre en cobre, llamada refino, que es reciclada a la etapa de lixiviación en pilas. Se obtiene en esta etapa una fase orgánica cargada, que es avanzada a la siguiente etapa.

Continuando con el proceso, en la etapa de re-extracción el orgánico cargado se pone en contacto con electrolito descargado proveniente del proceso de electro obtención, de alta acidez (150-200 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). El cobre pasa de la fase orgánica a la fase acuosa, obteniéndose una fase orgánica descargada que se recicla a la etapa de extracción y un electrolito cargado que avanza hacia la electro obtención.

## Reacción de extracción

El ion cúprico reacciona con el extractante formando un compuesto organometalico insoluble en agua, totalmente soluble en el solvente orgánico (diluyente) con la cual se produce la extracción del cobre desde la fase acuosa a la orgánica. Mediante este mecanismo, cada ion de cobre se intercambia con dos iones de hidrogeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera ácido sulfúrico en una proporción de 1,54 kg de ácido/kg de cobre (Ver ANEXO I).

La reacción de esta etapa se denota de la siguiente manera:



En donde  $RH$  compone el orgánico descargado mediante el extractante;  $Cu^{+2}$  y  $SO_4^{-2}$  forman parte de la solución de lixiviación (PLS);  $R_2Cu$  es el organico cargado y finalmente  $2H^+$  y  $SO_4^{-2}$  forman parte de la solución de refino que regresa a la etapa de lixiviación.

Esto es posible dada la baja acidez del PLS (pH entre 1,7 +/- 0,3). Si la acidez aumenta, el pH disminuye, y la reacción química fundamental de extracción por solvente se desplaza hacia la izquierda, perdiéndose la capacidad de extracción de la fase orgánica. En otras palabras, se produce una “re-extracción”. Una acidez menor o equivalentemente un pH mayor, implicará que el extractante atrape más cobre, pero también más impurezas.

Es por ello que el pH o la acidez de la solución PLS debe permanecer ajustada en cierto rango, dependiendo de las propiedades selectivas del extractante que se esté utilizando. Estas condiciones deben ser determinadas previamente mediante pruebas de laboratorio y/o en planta piloto.

Por lo tanto, en las etapas de extracción, se transfiere el cobre disuelto a la fase orgánica, con lo que se genera una fase rica en cobre denominada orgánico

cargado (OC) y otra fase acuosa pobre en cobre llamada refino(RF). En esta solución de refino permanecen disueltas todas las impurezas provenientes del PLS, las que por la selectividad del extractante, no pasan a la fase orgánica. La solución de refino retorna al proceso de lixiviación. Debe observarse que la transferencia del cobre hacia la fase orgánica, tiene asociada una contra transferencia: del PLS pasa el cobre disuelto al extractante, mientras que, desde el extractante hacia la solución acuosa, se transfiere el ácido libre ( $H^+$ ) que inicialmente forma parte de su estructura molecular (RH). Es por ello que la solución de refino aumenta su acidez o, que es lo mismo, disminuye su pH. Este aumento de la acidez en la solución acuosa de salida de la etapa de extracción, es utilizado en la lixiviación de mineral.

### **Reacción de re-extracción**

Esta etapa se desarrolla cuando por efecto del cambio de acidez en la fase acuosa, revertiendo la reacción y generando un electrolito de alta pureza y alta concentración en cobre.

La reacción de esta etapa se denota de la siguiente manera:



En donde  $R_2Cu$  es el orgánico cargado;  $2H^+$  y  $SO_4^{-2}$  forman parte del electrolito descargado proveniente de la etapa de electro obtención;  $RH$  compone el orgánico descargado;  $Cu^{+2}$  y  $SO_4^{-2}$  forman parte del electrolito cargado que será enviado a la etapa de electro obtención.

En la etapa de re-extracción, el orgánico cargado proveniente de extracción, es contactado con la solución proveniente de electro obtención. La solución electrolítica es de alta acidez (entre 150 a 200 g/L de ácido libre, dependiendo de las condiciones particulares del proceso), lo que desplaza la reacción química fundamental de extracción por solventes hacia la izquierda, es decir, el

cobre que había sido transferido hacia el extractante es ahora liberado hacia la solución acuosa de alta acidez. Así, el electrolito proveniente de electro obtención (electrolito descargado), se enriquece en cobre disuelto.

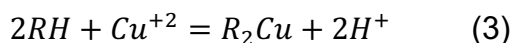
Es importante señalar que, en este proceso, se produce una regeneración del reactivo orgánico, dado que paralelamente al traspaso de cobre desde la fase orgánica hacia el electrolito, el extractante recupera el ácido que había perdido en la etapa de extracción. Por lo tanto, se logra una regeneración del extractante y ahora la mezcla orgánica pasa a llamarse orgánico descargado(OD). Este orgánico descargado retorna a la etapa de extracción donde vuelve a cargarse en cobre, proveniente de la solución PLS. Luego, el orgánico cumple un ciclo y no abandona el circuito de extracción por solventes, salvo arrastres menores hacia las etapas de lixiviación y electro obtención.

### **Selectividad**

La existencia de más de una especie química en solución dará lugar a que dichas especies se distribuyan entre las fases acuosa y orgánica de acuerdo a sus respectivas solubilidades. Las diferencias en las solubilidades entre ambas fases se pueden aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles. De este modo, se puede establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies distintas, que realmente mide la posibilidad de separación de las especies.

### **Influencia del pH**

En el caso de agentes de extracción que formen especies químicas con iones de cobre en solución, la reacción de extracción por solventes se puede escribir como:



con una constante de reacción definida por:

$$K = \frac{|R_2Cu||H^+|^2}{|RH|^2|Cu^{+2}|} \quad (4)$$

Reemplazando la ecuación (3) en (4) se tiene la siguiente expresión para la constante K:

$$K = D \frac{(H^+)^2}{(RH)^2} F \quad (5)$$

Donde D es el coeficiente de distribución y F es el producto de los coeficientes de actividad.

La dependencia del pH queda evidenciada a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Log } D = \log \frac{K}{F} + 2pH + 2\log (RH) \quad (6)$$

donde D es el coeficiente de distribución y F es el producto de los coeficientes de actividad.

El coeficiente de distribución se relaciona con el pH e indica que la extracción esta afectada por el pH de la solución.

La ecuación es una reacción reversible, dependiente de la acidez de las soluciones contactadas. En la extracción del metal acuoso, y para obtener una alta transferencia de masa a la fase orgánica, el pH de la solución debe ser moderadamente alto para que D aumente. Por el contrario, en la recuperación del metal desde la fase orgánica, el coeficiente de distribución debe ser bajo, lo cual se consigue contactando la fase orgánica cargada con una solución acuosa de alta acidez (150-200 g/L  $H_2SO_4$ ), es decir, disminuyendo drásticamente el pH de la solución.

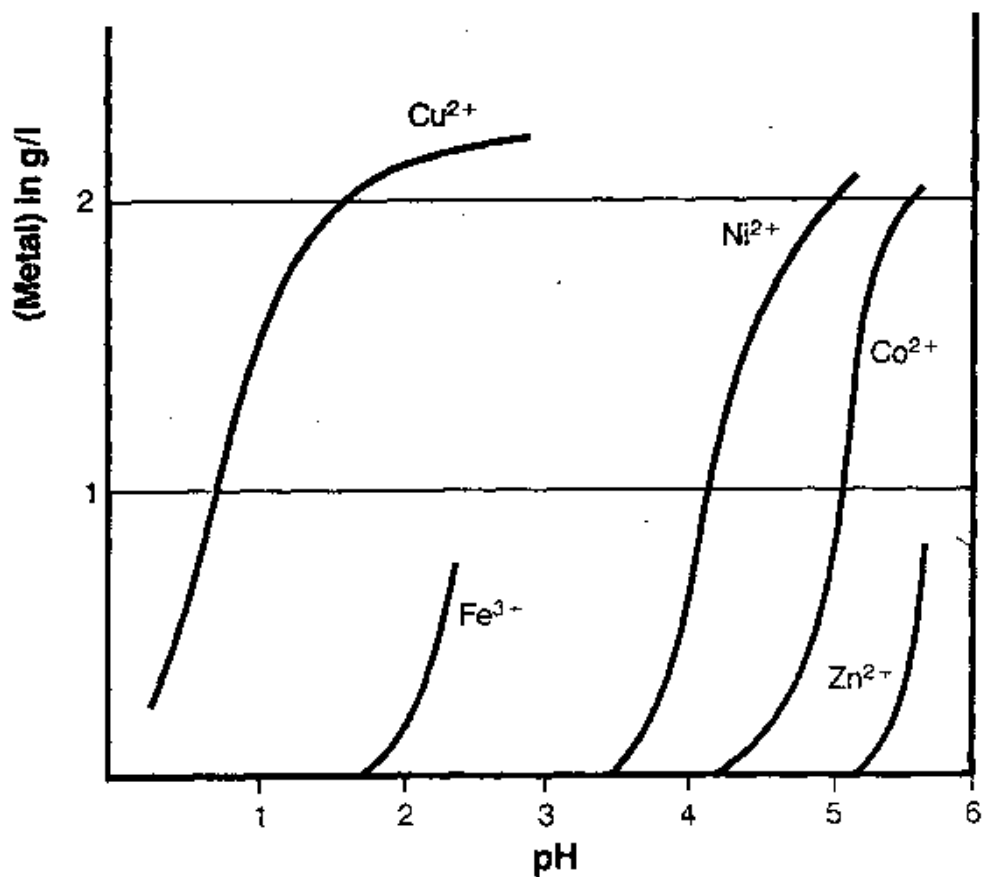


Ilustración 3 Extractabilidad de elementos metálicos disueltos, en función del pH, con una oxima comercial (LIX 84)

### Extractantes, solventes y modificadores.

Como se mencionó previamente, la fase orgánica presente en el proceso de extracción por solventes es una mezcla de dos constituyentes, se representa de la siguiente manera:

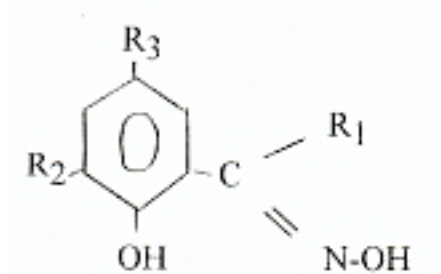
$$\text{Fase Orgánica} = \text{Extractante} + \text{Solvente} \quad (7)$$

## El extractante

Es un reactivo orgánico cuya característica principal es lograr hacer reaccionar y atrapar selectivamente un elemento disuelto específico. A nivel Comercial, existen variados tipos de extractantes: extractantes solvatantes, extractantes básicos, extractantes ácidos y extractantes quelantes. Sin embargo, son estos últimos - los extractantes quelantes – los más utilizados en la extracción de cobre.

Los extractantes quelantes principales son las hidroxioximas. Estos poseen grupos hidróxilo (-OH) y grupos oxima (=N-OH) en sus estructuras moleculares y son altamente selectivos, dado que además de operar mediante un mecanismo de intercambio catiónico, forman quelatos con los electrones del nitrógeno (N) y el ion metálico extraído.

La representación de los extractantes quelantes tipo oximas (aromáticos), se muestra en la ilustración 3.



*Ilustración 4 Representación de la estructura de una oxima.*

En este caso, si  $R_1$  es un protón (-H), entonces la oxima es del tipo aldoxima. En cambio, si  $R_1$  es una cadena del tipo (-CH<sub>3</sub>-) la oxima es del tipo cetoxima. Esta diferencia en  $R_1$  tiene incidencia en la reactividad de la oxima. Los extractantes del tipo aldoximas son muy fuertes, de alta capacidad de carga y de rápida cinética, en comparación con las cetoximas. Sin embargo, las



aldoximas requieren una mayor concentración de ácido sulfúrico para que ocurra la reacción de re-extracción y sufren una mayor degradación en presencia de tensoactivos, como alcoholes.

El grupo  $R_2$  o  $R_3$  representan una cadena alifática (lineal) que tiene por objetivo aumentar la solubilidad del extractante y del complejo metálico en la fase orgánica.

Es importante que el extractante deba ser muy selectivo a fin de evitar que las impurezas sean arrastradas hasta el proceso de electro obtención, contaminando el electrolito y la posterior producción de cátodos de cobre.

En otras palabras, se puede decir que el valor del coeficiente de distribución del cobre respecto del hierro debe ser el mayor posible.

Entre las características más importantes del extractante y que deben ser evaluadas a nivel laboratorio antes de su adquisición son:

- Especificidad absoluta, es decir, un reactivo capaz de unirse a un metal solamente. Altamente selectivo frente a las impurezas contenidas en la solución de lixiviación o PLS.
- Estabilidad química necesaria porque cualquier pérdida por degradación debe ser repuesta con el consiguiente costo de operación. Además, los productos de degradación pueden interferir en el proceso mismo de extracción y coalescencia. El extractante debe ser igualmente estable bajo condiciones de extracción, así como de re-extracción. Esto último involucra un contacto con soluciones de naturaleza muy diferente a las de extracción (PLS o refinado) como lo es el electrolito (electrolito cargado y electrolito descargado) de electro obtención.
- Separación de fases rápida. La separación de fases debe ser rápida con el objeto que las dimensiones de los decantadores sean las mínimas posibles. Así se disminuyen los costos de inversión, inventario de reactivos y evaporación de la fase orgánica.

- Baja solubilidad en la fase acuosa. Esto es de gran importancia ya que en la extracción por solventes la fase orgánica es recirculada entre las etapas de extracción y re-extracción, lo que por concepto de arrastres hacia los procesos inmediatos (lixiviación o electrodeposición) puede generar una gran pérdida económica.
- Alta solubilidad en el diluyente.
- Alta capacidad de carga.
- Alta solubilidad del cobre disuelto y de su enlace con la fase orgánica.
- Baja viscosidad.
- Poseer una apropiada diferencia de densidad con las soluciones acuosas (PLS, Refino, Electrolito cargado, Electrolito descargado).
- No tóxico.
- Baja inflamabilidad o alto punto de inflamación.
- No favorecer la formación de emulsiones.

Luego, para evaluar correctamente un extractante debe considerarse lo siguiente, al momento de realizar las pruebas experimentales:

- Debe realizarse primeramente el ensayo de solubilidad del extractante en el solvente para formar la fase orgánica.
- Determinar la isoterma de extracción. Para esto se utiliza una solución de una determinada concentración en cobre disuelto y pH. Se contactan diferentes mezclas O/A. Se agitan por 10 minutos aproximadamente y luego se deja decantar. La solución acuosa debe ser analizada por cobre disuelto.
- Determinar la isoterma de re-extracción. Análoga al caso anterior, pero previa caracterización de la solución acuosa a emplear para la re-extracción.
- Selectividad. Se utiliza una solución acuosa de concentración de cobre disuelto y pH conocido, además de las concentraciones de las impurezas que se quiere evaluar. Se contactan volúmenes O/A 1/1 por 10 minutos. Una vez separadas las fases, la solución acuosa es analizada por cobre

disuelto y las impurezas de interés. El resultado de dividir las concentraciones de las impurezas y del cobre disuelto determina el valor de la selectividad.

- Cinética de extracción y re-extracción. Ambas fases acuosas para extracción y re-extracción se caracterizan. Luego se contacta una razón volumétrica O/A 1/1, se toman muestras en el tiempo. Luego de separadas las fases, se analiza el acuoso por cobre disuelto.
- Separación de fases. Este test se realiza para la etapa de extracción y la de re-extracción. Se contactan razones O/A 1/1, se agita y luego se mide el ascenso de la interfase acuoso-banda de dispersión.
- Carga máxima o capacidad de carga. Una solución acuosa de concentración de cobre disuelto y pH conocida es contactada en razón O/A 1/1, luego se agita durante un tiempo. Después se retira todo el acuoso y se agrega el mismo volumen de solución acuosa fresca. Se continúa cambiando la solución acuosa hasta la saturación del extractante. Cada solución acuosa cambiada es analizada por cobre disuelto.

## **El solvente**

Es la sustancia en la que se disuelve el extractante y permite reducir la viscosidad, gravedad específica y el costo volumétrico del extractante. El solvente suele ser un kerosene, inmiscible con el agua (no se mezcla con el agua). En general, el solvente es un kerosene, porque puede ser adquirido con facilidad y ha demostrado presentar buenas características en los procesos de extracción y re-extracción, en el ámbito industrial.

Las principales características que debe poseer un solvente son:

- Disolver el reactivo de extracción, tanto libre (en la etapa de extracción) como en forma de complejo metálico (etapa de re-extracción).

- No debe ser soluble en la fase acuosa, para evitar las pérdidas por disolución.
- Mezclarse bien con el reactivo de extracción, para disminuir su viscosidad y facilitar el contacto entre fases.
- Estabilidad química en un amplio margen de condiciones de operación.
- Punto de inflamación alto, para evitar riesgos de incendios.
- No ser tóxico, para no presentar peligros durante la operación.

Existe una alta variedad de este tipo de solventes en el mercado y cuyas características se muestran siguiente Tabla 1.

*Tabla 1 Características principales de algunos diluyentes.*

	<b>Escald 103</b>	<b>Kermac 400-500</b>	<b>Orfom SX-7</b>	<b>Orfom SX-12</b>	<b>Solmin 200L</b>	<b>Shellsol 2046</b>	<b>Conosol 170 E-S</b>	<b>Copec solvent 10</b>
<b>Densidad, gr/cm<sup>3</sup></b>	0,8114	0,812	0,8152	0,8152	0,8063	0,806	0,83	0,8123
<b>Punto de inflamación, °C</b>	81	85	66	66	76	79	77	82
<b>Viscosidad a 25°C, cst</b>	2,2	1,9	-	-	2,0	0,0	2,04	2,22
<b>Contenido de azufre, ppm</b>	2	63	-	-	0,04%	-	-	0,04%
<b>Contenido de aromáticos en % volumen</b>	10	8,8	22,2	22,2	14,7	21	6,8	-

## **Recuperación de las propiedades del extractante.**

La fase orgánica es una combinación de un extractante disuelto en un solvente. A su vez, el extractante puede ser una oxima del tipo aldoxima o del tipo cetoxima.

En general, las oximas sufren degradación hidrolítica en el tiempo generando aldehídos o cenotes, respectivamente, perdiendo su capacidad de extraer el cobre disuelto desde la solución acuosa (PLS o soluciones acuosas intermedias) o de lograr una adecuada separación de fases en los decantadores. Lo anterior se traduce en pérdidas del tipo químico, las que están en el orden del 10 al 30% de las pérdidas totales de extractantes.

La degradación del orgánico puede deberse a:

- Presencia de elementos de carácter oxidantes (nitratos, permanganato de potasio, ion férrico, etc.).
- Elevado potencial de oxidación de soluciones electrolíticas. Un potencial por sobre los 800 mV/ECS puede degradar tanto las aldoximas como las cetoximas.
- Exposición prolongada a los rayos solares.
- Aumento de la temperatura por sobre los 45 grados. En general, entre los 40 y 45 grados la tasa de degradación es baja.
- Efecto de la alta acidez de las soluciones electrolíticas provenientes de la electro obtención. Es por esta razón que en planta conviene disponer de un estanque de orgánico cargado, cuyo contacto previo es con soluciones de lixiviación de baja acidez, en lugar de un estanque de orgánico descargado, cuyo último contacto es con electrolito de alta acidez.
- Mayor estabilidad del compuesto órgano-metálico en comparación con el de la oxima libre.
- Uso de alcoholes (tensoactivos) como agentes modificadores de fases.

Para recuperar las propiedades, el orgánico se trata con arcillas activadas térmicamente, como por ejemplo la bentonita tipo montmorillonita. Estas arcillas actúan como aditivos purificadores de la fase orgánica, al atrapar sobre sus superficies ionizadas (superficie con cargas eléctricas) los sólidos, algunas impurezas disueltas y los residuos propios de la degradación del mismo orgánico, con lo que restauran sus propiedades metalúrgicas iniciales.

## **2.4. Electro obtención**

Esta sección explica como los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en el electrolito obtenido en la etapa de SX son reducidos y posteriormente electro obtenidos como cobre metálico puro en la forma de cátodo.

El proceso de electro obtención de cobre consiste básicamente en la transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito en cobre metálico depositado en un cátodo, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa. El cobre iónico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) del electrolito es depositado selectivamente sobre la superficie del cátodo y a la vez se descompone agua en oxígeno y ácido sulfúrico en la superficie de ánodos insolubles de plomo.

Dado que el cobre es más bien un metal noble ( $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ ), el proceso de electro obtención es relativamente simple y puede ser realizado sin peligro de desprendimiento de hidrógeno ( $E^\circ = 0 \text{ V}$ ).

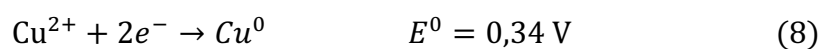
### **Química del proceso**

Un proceso de naturaleza electro-química se caracteriza por presentar la realización simultánea de dos reacciones denominadas anódicas y catódicas. En la primera sucede una transformación química de oxidación en la cual se liberan electrones. La reacción catódica involucra un proceso químico de

reducción con participación de los electrones liberados en el ánodo y que viajan por conductores electrónicos (cables) que unen el cátodo con el ánodo.

En la solución, no hay desplazamiento de electrones, sino que los iones se desplazan en la solución. Los aniones (-) van hacia el electrodo de carga positiva y los cationes (+) hacia el electrodo de carga negativa. El electrolito es un conductor iónico.

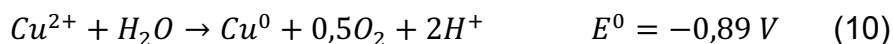
En el cátodo el ion cúprico es reducido a cobre metálico por los electrones suplidos por la corriente y que vuelven dicho electrodo de polaridad negativa. La reacción catódica está representada por:



Dentro de la reacción que se produce en el ánodo, existe un déficit de electrones, y el agua se descompone para formar oxígeno gaseoso que burbujea en la superficie del ánodo y liberar protones.



La reacción global de electro obtención de cobre es la suma de las reacciones (8) y (9)



Ecuación de Nernst y potencial de equilibrio

Los potenciales de equilibrio de los electrodos de la electro obtención de cobre para una sistema red/ox.



Donde Ox representa la especie oxidada y Red representa la especie reducida. El potencial de electrodo o potencial de equilibrio está dado por la ecuación de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|^{v_{Ox}}}{|Red|^{v_{Red}}} \quad (12)$$

Donde E corresponde al potencial de electrodo (V);  $E^0$  al potencial estándar (V); R a la constante universal de los gases ideales (cal/mol/K); T a la temperatura absoluta(K); n al número de electrones involucrados en la reacción; F a la constante de Faraday (cal/mol/V); |Ox| y |Red| es la actividad de la especie oxidada y reducida, respectivamente; mientras que  $v_{Ox}$  y  $v_{Red}$  corresponde al coeficiente estequiométrico de Ox y Red, respectivamente.

### **Velocidad de Reacción**

En una reacción electroquímica tal como lo es la reacción de depositación de cobre, la velocidad de reacción del compuesto i se define como el número de moles de i transformados por unidad de tiempo y por unidad de superficie del electrodo. Se define por la siguiente fórmula.

$$v_i = \frac{N_i}{S \times t} \quad (13)$$

Donde  $v_i$  corresponde a la velocidad de reacción (moles/cm<sup>2</sup>/s);  $N_i$  al número de moles transformados (que reaccionan); S a la superficie del electrodo en (cm<sup>2</sup>); t al tiempo que dura la reacción (s).

### **Densidad de corriente**

Cuando circula una corriente I a través de la superficie de un electrodo, se define la densidad de corriente i como el cociente entre la corriente I y la superficie del electrodo.

$$i = \frac{I}{S} \quad (14)$$



Donde  $i$  corresponde a la densidad de corriente ( $A/m^2$ );  $I$  es la corriente (A);  $S$  es la superficie del electrodo (cátodo,  $m^2$ ).

### **Ley de Faraday**

El peso de una especie que reacciona sobre un electrodo cuando circula una corriente  $I$  durante un tiempo  $t$  está dado por la ley de Faraday.

$$P = \frac{M}{nF} It \quad (15)$$

Donde  $P$  es el peso obtenido (g);  $M$  es el peso molecular de la especie (g/mol).

### **Etapas de una reacción electroquímica**

Transferencia de carga

Es la reacción electroquímica propiamente tal. Se produce sobre la superficie del electrodo y su velocidad está dada por la densidad de corriente, según:

$$v_t = \frac{1}{nF} \times i \quad (16)$$

Esta etapa da origen a un sobre potencial (energía) de transferencia de carga  $\eta_t$ . En este tipo de control la transferencia de carga es la única etapa determinante de la velocidad de reacción, debido a que hay abundante concentración de la especie reactante sobre la superficie del electrodo. Predomina a bajos sobre potenciales y la densidad de corriente  $i$  no depende del mecanismo de transporte de la materia.

## Control por transferencia de masa: Difusión

Corresponde al aporte de especies hacia la superficie del electrodo. Son los moles del componente  $i$  que llegan a la superficie del electrodo por segundo y por cada  $\text{cm}^2$  de superficie. Corresponde a la velocidad o flujo de difusión  $v_d$ .

Sobre cierto valor de sobre potencial, la velocidad de transferencia de carga es tan rápida que la etapa controladora es la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrolito. La densidad de corriente depende de los mecanismos de transporte de masa y es independiente del sobre potencial, mientras que la concentración de reactivo en la superficie del electrodo se hace cada vez menor.

Este flujo de difusión, está dado por la primera ley de Fick de la difusión, la cual se expresa así:

$$J_i = \frac{D_i}{\delta_i} \times (c_0 - c_{el}) \quad (17)$$

Donde  $J_i$  es el flujo de difusión de la especie  $i$  ( $\text{moles}/\text{cm}^2/\text{s}$ );  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $\delta_i$  es el espesor de la capa de difusión de Nernst de la especie  $i$  ( $\text{cm}$ );  $c_0$  es la concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución ( $\text{moles}/\text{cm}^3$ ) y finalmente,  $c_{el}$  es la concentración de la especie  $i$  sobre la superficie del electrodo ( $\text{moles}/\text{cm}^3$ ).

Cuando  $c_{el}$  se hace nulo ( $c_{el} = 0$ ), la densidad de corriente alcanza un valor limite y se obtiene la densidad de corriente limite  $i_L$  ( $\text{A}/\text{m}^2$ ).

Entonces, la densidad de corriente limite es:

$$i_L = \frac{nFD_i}{\delta_i} \times c_0 \quad (18)$$

Se observa que esta densidad de corriente limite depende de la concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución, del coeficiente de difusión de la especie  $i$  y del espesor de la capa de difusión de Nernst de la especie  $i$ . Estas

dos últimas variables dependen de la temperatura y de la agitación o del flujo. La densidad de corriente límite es inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión. A mayor agitación, menor es el espesor de la capa de difusión y mayor es la densidad de corriente límite.

Enfocándose en la electro obtención de cobre. Respecto a la densidad de corriente de trabajo, normalmente tiene un valor del orden de 1/3 de la densidad de corriente limite, con el objeto de obtener un depósito de cobre de buena calidad, tanto física como química. De ahí entonces la necesidad de controlar que la concentración de cobre en el electrolito sea elevada, junto con que a su vez la temperatura del electrolito y el flujo del electrolito sea elevado.

### **Electro cristalización**

La electro cristalización se puede definir como la ciencia y técnica de obtener un metal sólido sobre un sustrato (que puede ser del mismo metal que se quiere depositar o de otro distinto) en una celda electrolítica.

Muchos factores tienen una influencia sobre el tipo de depósito obtenido en el cátodo, entre éstos, los más importantes son: la densidad de corriente, la concentración del ion metálico, la agitación, la temperatura, la concentración de otros cationes y aniones, las reacciones de complexación, los agentes de adición (inhibidores) y el sustrato sobre el cual tiene lugar el depósito metálico.

En el caso de la electro-obtención de cobre, se tiene la reacción catódica siguiente:



El paso de  $Cu_{ads}^0$  sobre la superficie catódica a  $Cu_{incorporao\ a\ la\ red\ cristalina}$  es del dominio de la electro cristalización. Esta comprende 2 etapas: nucleación y

crecimiento de los cristales. Ambos dependen del sobre potencial catódico del cobre.

Si se aumenta el sobre potencial catódico del cobre  $\eta_{Cu}$ , se favorece la nucleación y se obtienen cristales pequeños. Por el contrario, si se disminuye el sobre potencial catódico de cobre  $\eta_{Cu}$ , se favorece el crecimiento y se obtienen cristales grandes.

Para aumentar el sobre potencial de cobre, se agrega al electrolito pequeñas cantidades de moléculas o iones, denominados agentes de adición o inhibidores, los cuales tienen por objetivo aumentar la velocidad de nucleación obteniéndose un depósito de grano fino. Y nivelar la superficie del depósito por adsorción específica en los sitios de crecimiento.

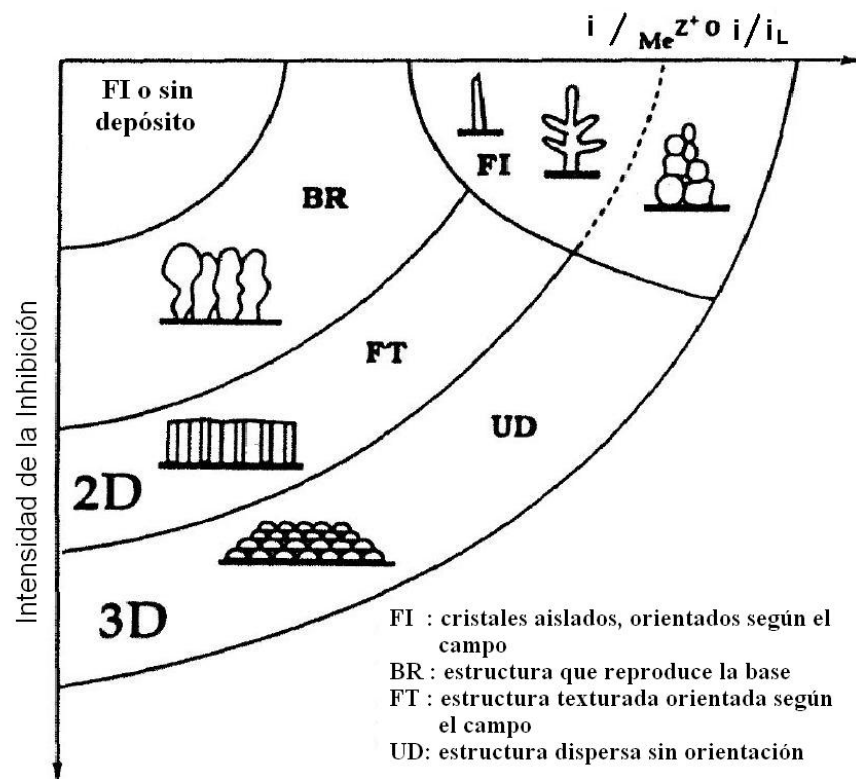


Ilustración 5 Clasificación de tipos de depósitos metálicos (según Winand).

### **Voltaje de celda**

Corresponde al voltaje entre los electrodos, debido a que estos se encuentran conectados en paralelo al interior de la celda.

El voltaje de operación de una celda de electro obtención de cobre a la suma de los componentes indicados en la ecuación 20:

$$V_c = \Delta E_e + \eta_a + \eta_c + R_e \times I + \text{perdidas} \quad (20)$$

Donde  $V_c$  es el voltaje de la celda (V);  $\Delta E_e$  es la diferencia de potenciales de equilibrio entre reacción anódica y catódica (V);  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son los sobre potenciales anódico y catódico respectivamente (V);  $R_e$  es la resistencia del electrolito ( $\Omega$ ) y perdidas (V).

A su vez,  $R_e$  se puede descomponer en:

$$R_e = \frac{1}{\kappa} \times \frac{d}{A} \quad (21)$$

donde  $\kappa$  es la conductividad eléctrica del electrolito (1/ohm/cm);  $d$  es la distancia entre electrodos (cm) y  $A$  es el área superficial ( $\text{cm}^2$ ).

La energía requerida por el proceso electrolítico está dada por:

$$W = V_c \times I \times t \quad (22)$$

Expresándolo de otra manera:

$$W = (\Delta E_e + \eta_a + \eta_c + R_e \times I + \text{perdidas}) \times I \times t \quad (23)$$

### 3. Procedimiento experimental

El desarrollo del trabajo realizado comienza con el diseño de cada etapa del proceso hidro y electrometalúrgico. El diseño consta preliminarmente de una revisión bibliográfica, para dar paso a un dimensionamiento del equipo de acuerdo a los parámetros establecidos de producción, finalizando con la representación digital mediante el uso de AUTOCAD 2017.

#### 3.1. Dimensionamiento general de planta.

Como bien se ha explicado previamente, esta planta obtendrá cátodos de cobre de alta pureza. Es a partir de este producto donde comienza el dimensionamiento general para la planta piloto de laboratorio. Para realizar este dimensionamiento se debe establecer la producción de cátodos deseada, en este caso se establece una producción de 4 g/h.

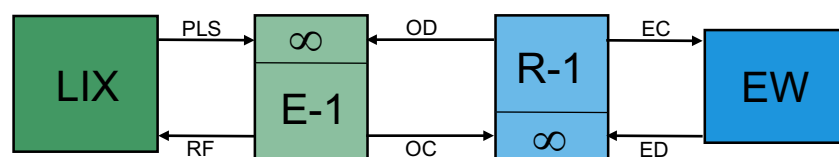
Luego se determina el  $\Delta Cu$  que se genera en el electrolito, se obtiene desde la diferencia de concentraciones de cobre en el electrolito cargado y el electrolito descargado. Este valor es un dato que se obtiene empíricamente. En las grandes plantas industriales hidrometalúrgicas este valor ronda cercano a los 10 g/L pero ya que en este caso se trata de una planta de laboratorio, la producción es notoriamente más pequeña, por lo que el  $\Delta Cu$  se ve reducido, ya que el electrolito circula sólo por una celda de electro obtención.

$$\Delta Cu = [Cu]_{EC} - [Cu]_{ED} \quad (24)$$

Donde  $[Cu]_{EC}$  es la concentración de cobre en el electrolito cargado, en g/L; y  $[Cu]_{ED}$  representa a la concentración de cobre en el electrolito descargado, en g/L.

Para un  $\Delta Cu$  de 2 g/L, se puede determinar el flujo (ml/min) de electrolito cargado necesario para obtener la producción deseada (ver ANEXO II ). Con un flujo de EC de 2000 ml/min es posible determinar los flujos en la etapa aguas

arriba de extracción por solventes. En base a datos obtenidos empíricamente, existe una relación entre el flujo de electrolito cargado y los flujos de orgánicos y acuosos en la extracción por solventes. El flujo de orgánico es 4 veces el flujo de electrolito cargado, a su vez el flujo de orgánico es igual al flujo de acuoso (relación 1:1), por lo que se tiene un flujo de orgánico y acuoso de 133 ml/min. Con estos valores ya es posible dimensionar cada uno de los sub procesos de la etapa de extracción por solventes.



*Ilustración 6 Representación generalizada de los flujos en hidrometalurgia del cobre.*

### 3.2. Diseño y construcción etapa de extracción por solventes

En el proceso de extracción por solventes, los circuitos cuentan con una etapa de extracción y otra de re-extracción. Cada celda de extracción consta de dos secciones dentro de su estructura, un mezclador y un decantador. El primero consiste en un tanque de forma cilíndrica o cubica que se encuentra en constante agitación en el cual se ponen en contactos los dos flujos de entrada, uno orgánico y el otro acuoso. Formando una mezcla homogénea que luego, por rebalse pasa a la sección donde se encuentra el decantador. Este es un tanque que tiene una geometría de paralelepípedo cuyo objetivo es separar las fases, obteniendo una descarga de orgánico cargado y de refino.

La celda de extracción y la celda de re-extracción, ambas tendrán las mismas dimensiones dado que trabajarán con los mismos caudales y las mismas condiciones. Es por esto que, al detallarse el diseño de una de las celdas, se aplicaran las mismas condiciones y parámetros para ambas.

## **Elementos de diseño**

### ***Mezclador***

Dado que el mezclador es el encargado de recepcionar los flujos de fase orgánica y fase acuosa, se considera una forma cubica. Tomando en cuenta los flujos previamente determinados y realizando el dimensionamiento correspondiente (ver ANEXO II), se obtiene que el volumen efectivo del mezclador es de 2197 cm<sup>3</sup> (13 cm por lado), además se le da una holgura de 1 cm en la parte superior para evitar posibles rebalses. Un concepto importante para el diseño de un reactor, en este caso un mezclador, es el tiempo de residencia, para el diseño del mezclador se consideró un tiempo de residencia de 6 min. Se deben considerar el uso de deflectores en las paredes del interior del mezclador para evitar la succión de aire en el vórtice central por parte del agitador, a su vez ayudan a reducir la tendencia a la separación centrifuga de las fases orgánica y acuosa durante el proceso de mezclado. En la zona inferior del mezclador se considera un fondo falso. Este es el encargado de recibir ambos flujos y dirigirlos al centro del mezclador.

Para llevar a cabo la función del mezclador, es necesario la existencia de un agitador mecánico con su respectivo rotor. Este último también es diseñado, es relevante el diseño y la velocidad de giro.

Las velocidades del agitador deben controlarse dentro de ciertos valores de rendimiento. Una ecuación que se usa a menudo es

$$N^3 D^2 < 20 \quad (25)$$

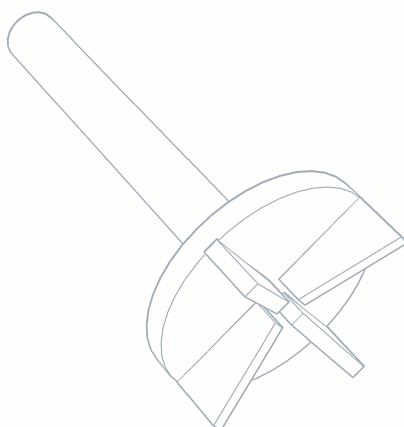
Donde N es la velocidad de giro del rotor (Rev/s) y D es el diámetro del rotor (pies). Se establece una velocidad de agitación del rotor de 395 RPM.



Si esta fórmula se usa correctamente (ver ANEXO II) para el diseño del rotor, el proceso debería obtener la menor cantidad posible tasas de arrastre.

Debe recordarse que la diferencia de gravedad específica entre las fases orgánica y acuosa es muy pequeña, por lo que el impulsor no necesita ser un dispositivo de bombeo altamente eficiente.

Las dimensiones del rotor son un espesor de 8mm y un diámetro de 8 mm, cuenta con 4 aspas, la ilustración 7 presenta la forma de este.

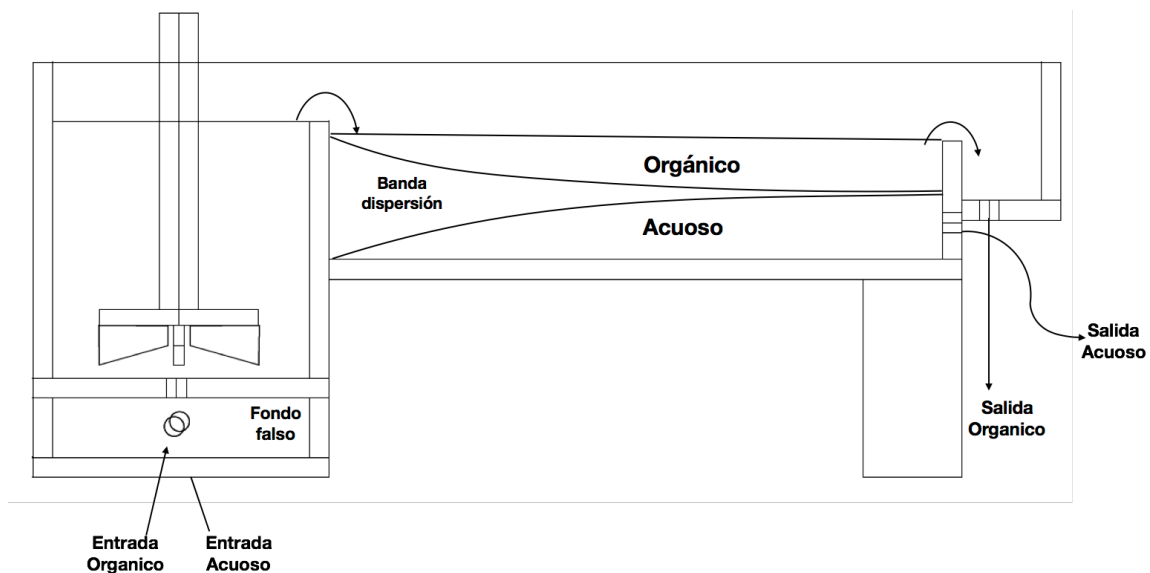


*Ilustración 7 Diseño 3D rotor para mezclador de extracción por solvente.*

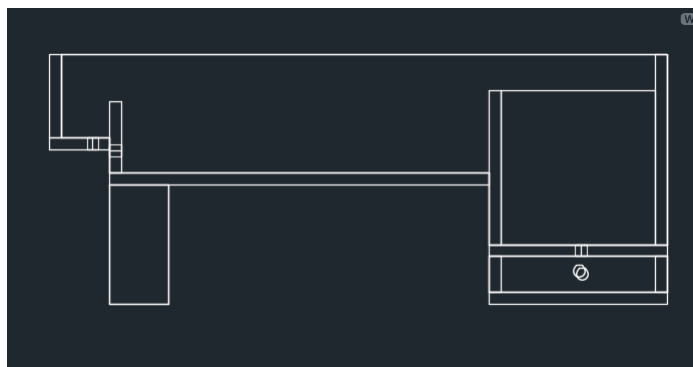
### ***Decantador***

Para el diseño del decantador comienza a adquirir importancia el concepto de banda de dispersión. Para dimensionarlo, interesa conocer el área y la velocidad de flujo. Ambos conceptos se resumen en el flujo específico, el cual toma valores entre 3 y 5  $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ . En condiciones de separación más difícil, por tratarse de soluciones muy frías, de alta viscosidad, o de alta carga iónica en la fase acuosa, el flujo específico se elige más cercano a 3  $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ . En cambio, con temperaturas más favorables, soluciones limpias y un circuito sencillo, el valor elegido puede ser de 5 o mas  $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$ . Para su determinación más precisa se requieren experiencias de decantación, similares a las que se usan para determinar el flujo específico de un decantador sólido/líquido convencional.

El decantador está unido al mezclador en una sola unidad. Recibe la solución por rebalse desde el mezclador, las dimensiones de este decantador son 30 cm de largo y 13 cm de ancho, terminando con un nivel de rebalse de orgánico con una descarga superior, y una descarga inferior de la fase acuosa.



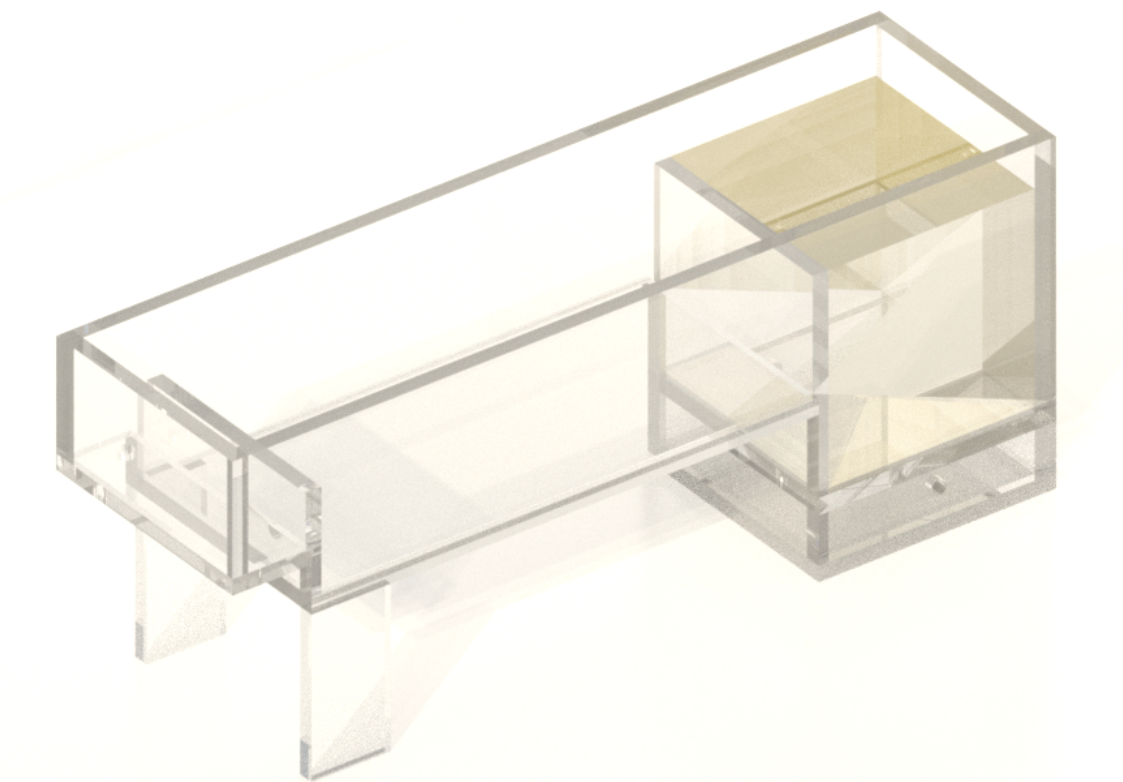
*Ilustración 8 Descripción de etapa de extracción.*



*Ilustración 9 Vista lateral y frontal de celda de extracción por solventes, realizado en AutoCAD 2017*



*Ilustración 10 Vista frontal de celda de extracción por solventes, realizado en AutoCAD 2017*



*Ilustración 11 Diseño 3D de Celda de Extracción por solventes en AutoCAD 2017.*

## **Construcción de las celdas de extracción por solventes**

### **Materiales de construcción**

La selección del material a utilizar en la construcción de las celdas de extracción y de re-extracción, fue acrílico transparente de 10 mm de espesor. La elección de este material se debió principalmente a la gran resistencia química que presenta, especialmente a la acción de sustancias acidas, así como también la resistencia a temperaturas moderadas de operación. El acrílico al ser transparente, permite la posibilidad de apreciar todo lo que está sucediendo dentro de la celda, junto con el comportamiento de los flujos que ingresan a dicha celda.

Las mangueras seleccionadas para la conexión de flujos fueron mangueras de silicona longer pump #25. Estas al ser diseñadas para bombas peristálticas, ofrecen una gran flexibilidad, lo que hace un manejo fácil tanto para realizar las conexiones entre celdas como también para su propia manipulación.

El movimiento de flujos dentro del proceso de extracción por solventes estará controlado por bombas de diafragma de 12V, con el caudal ajustado a los requerimientos de diseño.

El inicio de la construcción de la etapa de extracción por solventes estuvo dado por el corte de las piezas de acrílico a partir de una plancha de 1,70 x 2,00 m. Estos cortes se realizaron en las dependencias del laboratorio de diseño gráfico, previamente las formas fueron trazadas en la plancha a través de una cortadora laser, dado que el láser solo tiene una potencia que permite cortar solo hasta 3 mm, no fue posible cortar las piezas. para tal efecto se hizo uso de una sierra circular de banco. Una vez teniendo todas las piezas cortadas, comienza el ensamble de cada una de ellas, el pegamento que se utilizó para unir cada una es cloroformo, es un fuerte adhesivo si se trata de unir acrílico con acrílico. Por medio de una jeringa, se aplica este líquido en las uniones de

manera que abarque toda la superficie de contacto, y luego mantener presionado de manera que las piezas queden bien unidas.



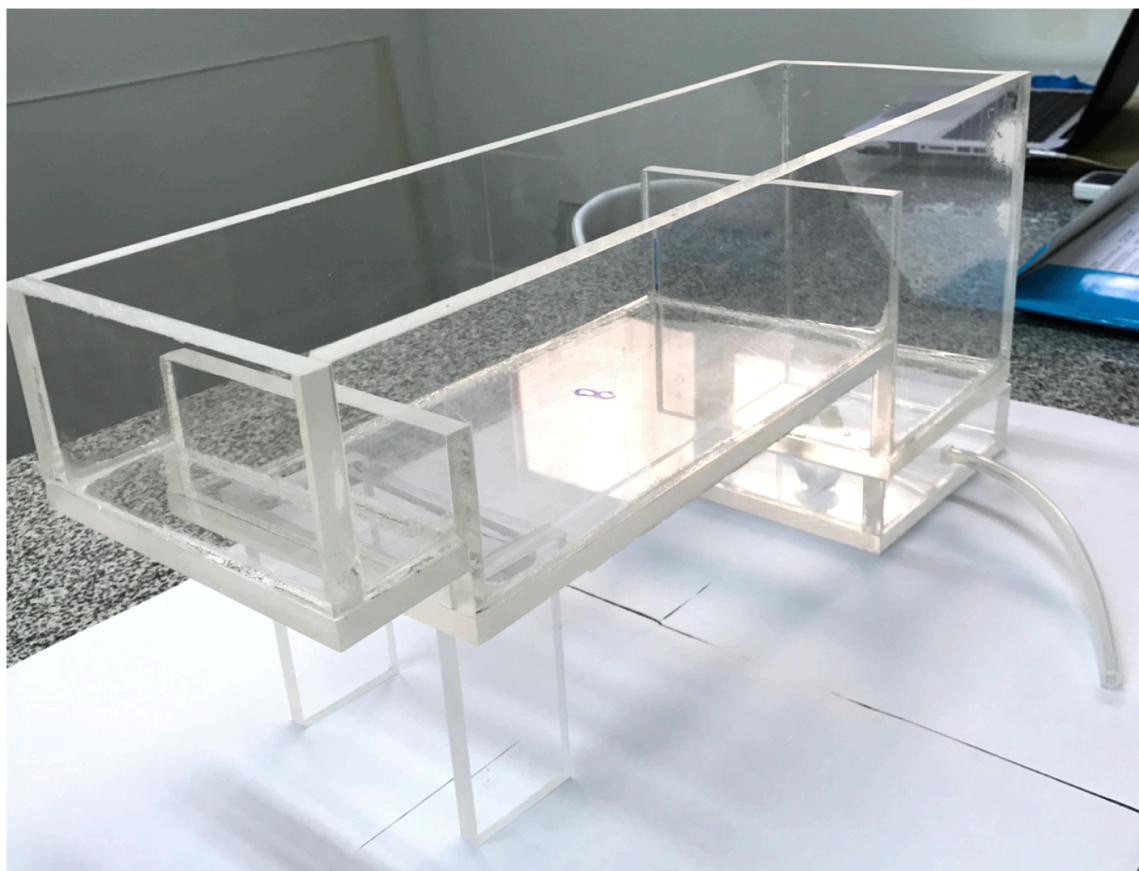
*Ilustración 12 Armado y pegado de piezas de celda de extracción con solventes usando cloroformo y prensas denominadas "sargentos".*

Una vez finalizado el pegado de todas las piezas de la celda, viene el momento de detectar posibles fugas que se hayan generado, para sellar estas filtraciones se aplicó una pasta hecha con viruta de acrílico (la que se generó al momento de cortar) y cloroformo, de manera de esparcirla en el lugar donde se encuentra la filtración. Con la celda sellada, se procedió a realizar las perforaciones para las entradas y salidas de los flujos mediante el uso de un taladro con una broca de 10 mm de diámetro.

Luego se conectaron las mangueras y se procuró que no quedaran filtraciones, la mejor manera de verificar esto es llenando la celda con agua y dejarla un par de minutos.



La construcción del rotor se llevó a cabo aplicando la misma dinámica que para la celda, pegando las piezas con cloroformo. Una vez teniendo listo dicho rotor, se instaló en el agitador y se ajustó a la altura correspondiente de la celda, listo en posición de operación.



*Ilustración 13 Celda de extracción por solventes construida sin rotor en su interior.*

Además de las celdas de extracción y re-extracción, el proceso de SX contempla tanques de almacenamiento de soluciones. Para la extracción son;

- Tanque de orgánico descargado (TK-OD) y tanque de PLS(TK-PLS) que alimentaran el mezclador, ambos conectados a un sistema de bombeo de caudal controlado.
- Tanque de orgánico cargado (TK-OC) y tanque de refino (TK-RF) que reciben los respectivos flujos que caen por efecto de la gravedad provenientes del decantador.

En la etapa de re-extracción:

- Tanque de orgánico cargado (TK-OC), el mismo utilizado en extracción. Un tanque de electrolito descargado (TK-ED), desde esta etapa salen los flujos que alimentan al mezclador a través de un sistema de bombeo.
- Tanque de orgánico descargado (TK-OD), el mismo utilizado en extracción y tanque de electrolito cargado (TK-EC), son los que reciben los flujos provenientes del decantador.

Los tanques son de plástico, de dimensiones 11x27x11 cm (largo x ancho x alto). Para ajusta el caudal requerido (133 ml/min), a través de las bombas se realizó una recirculación mediante una válvula de 3 pasos hacia el mismo tanque de manera tal que los 133 mL/min se cumplan.

### **3.3. Diseño y construcción etapa de electro obtención**

Para llevar a cabo el desarrollo de la etapa de electro obtención se deben considerar todas las variables que afectan en este proceso, previamente estudiadas en el Marco teórico. Esta sección se iniciará con una descripción de la etapa de diseño del proceso, en la cual se realiza un análisis detallado de todas las consideraciones y elementos analizados al momento de diseñar la celda y sus objetos anexos.

#### **Elementos de diseño**

Como bien se señaló en el dimensionamiento general, la planta de laboratorio tendrá una producción de 4 g/h de cátodos de cobre. Es a partir de este valor que se surgen las primeras condiciones para el diseño y dimensionamiento de la celda de electro obtención. Cabe señalar que esta celda tendrá un diseño convencional, siguiendo una forma similar a lo que son las celdas de algunas de las naves electrolíticas de las grandes empresas mineras en Chile.

Es necesario hacer las siguientes consideraciones y fijar algunos parámetros que se enunciarán a continuación.

- La temperatura del electrolito que se encontrará contenido en la celda de electro obtención debe mantenerse entre 45°C y 50° C. Esto se debe a que la conductividad del electrólito aumenta al aumentar la temperatura. Es deseable trabajar con las temperaturas más altas, pero esto se limita por la evaporación del electrolito y la resistencia de los materiales utilizados. La solubilidad del sulfato de cobre aumenta con la temperatura, pero si su concentración se hace muy alta cristaliza cuando se enfría en los estanques de almacenamiento. Sin embargo, por el contrario, la conductividad disminuye al aumentar la concentración del metal, debido a la menor movilidad que se observa con estos iones en comparación con los iones de hidrógeno.



- La densidad de corriente se fijará en  $250 \text{ A/m}^2$ .
- Es necesario que se produzca la agitación del electrolito, ya que esto aumenta la transferencia de masa en el electrolito. De este modo se disminuye el espesor de la capa de difusión, que es inversamente proporcional a la densidad de corriente límite ( $i_L$ ).

Luego de fijar los parámetros básicos de operación de un proceso de electro obtención, ahora se comenzará con el diseño de la celda. La geometría es rectangular, con un volumen de 900 mL que posee una entrada y una salida por rebalse del flujo de electrolito (2000 mL/min) ubicadas, una en cada extremo de la celda.

Respecto a los electrodos, cuenta con 3 cátodos y 4 ánodos, que se encuentran ubicados alternadamente a lo largo de la celda, comenzando por un ánodo. La separación de un electrodo con el otro será de 2 cm.

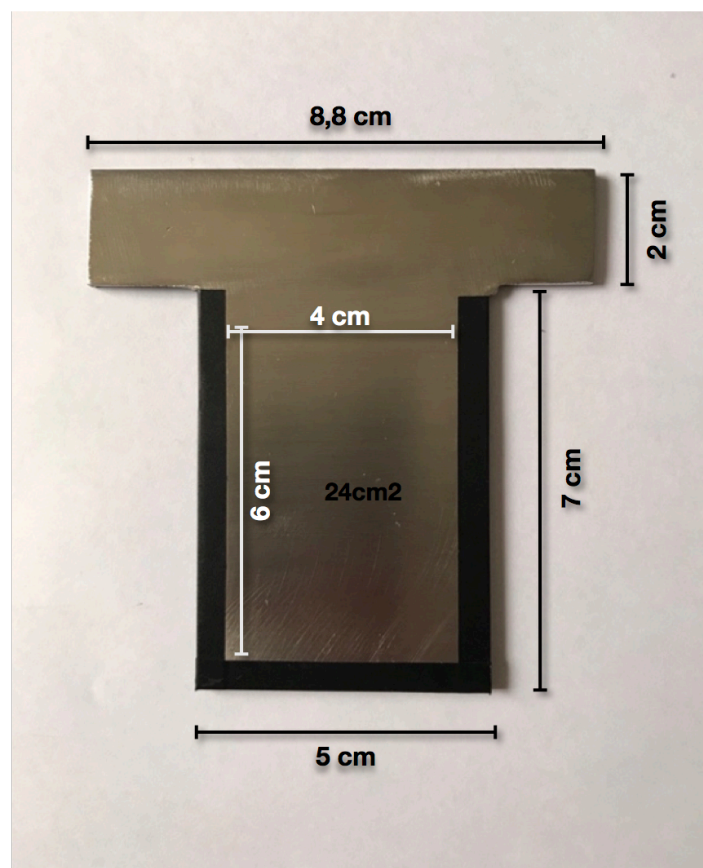
## Cátodos

Los cátodos son permanentes de acero inoxidable 316L, este tipo de acero inoxidable tiene la particularidad que posee un contenido más bajo de carbono, lo cual aumenta la temperatura de resistencia a la corrosión inter granular. Además, es una aleación con cromo-níquel-molibdeno. La adición de este último le confiere una alta resistencia a la corrosión por picado (pitting). No es templable ni magnético y posee una gran resistencia a la acción corrosiva de reactivos químicos, en especial al ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La lamina empleada tiene un espesor de 3 mm y su composición es la siguiente:

*Tabla 2 Composición química de un cátodo de acero inoxidable 316L (low carbon) usado en electro obtención de cobre.*

Elemento	%
Cromo (Cr)	18,0
Níquel (Ni)	11,5
Molibdeno (Mo)	3,0
Carbono (C)	0,03
Hierro (Fe)	67,47

El área efectiva de depositación de cada cara del cátodo es de  $24 \text{ cm}^2$ , lo que quiere decir que las dimensiones de cada cátodo de cobre extraído serán de 6 x 4 cm. Las dimensiones generales para los cátodos utilizados se presentan al interior de la ilustración 14. Los bordes laterales están provistos de unos bordes de plástico adhesivo especial, con la finalidad de impedir que el cobre se deposite “enchape” en los costados laterales.



*Ilustración 14 Cátodo de acero inoxidable 316L de 3 mm de espesor, con sus respectivas medidas.*

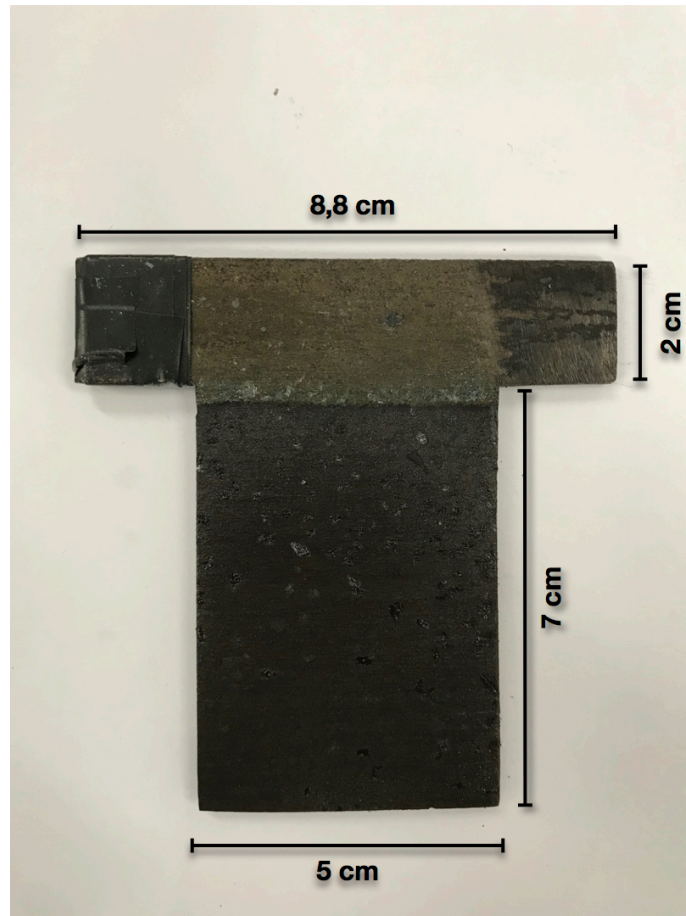
### Ánodo

Son ánodos insolubles de plomo-calcio-estaño laminados en caliente. Cada lamina empleada tiene un espesor de 6mm y la composición química de estos ánodos es la siguiente:

*Tabla 3 Composición química de un ánodo de plomo usado en electro obtención de cobre.*

Elemento	%
Calcio (Ca)	0,05 – 0,10
Estaño (Sn)	1,25 - 1,75
Aluminio (Al)	0,005 – 0,02
Plomo (Pb)	98,13 – 98,69

Las dimensiones del ánodo están expresadas en la siguiente ilustración.



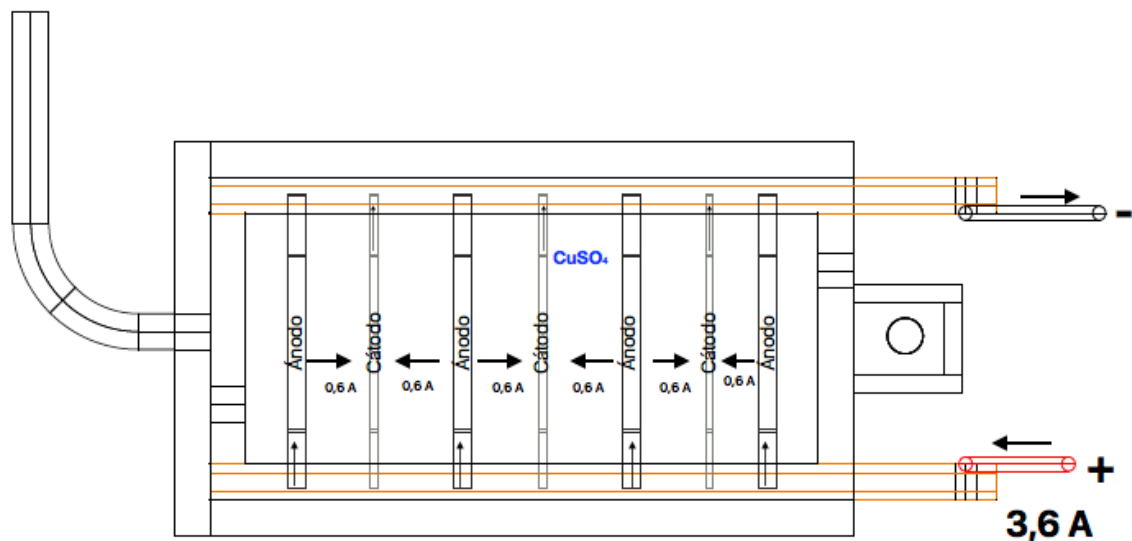
*Ilustración 15 Ánodo de plomo de 6 mm de espesor utilizado en el proceso de electro obtención*

### Circuito eléctrico

La celda de electro obtención funciona usando corriente continua (CC) en base a un circuito en paralelo. Este tipo de circuito eléctrico se define como aquel circuito en el que la corriente eléctrica se divide en cada nodo. Su característica más importante es el hecho de que el potencial ó voltaje en cada uno de los resistores del circuito, tiene el mismo valor. Esta celda cuenta con dos pletinas de cobres que actúan como barras de alimentación, la que permite la distribución del flujo de corriente a través de toda la celda haciendo contacto con los ánodos en un extremo y con los cátodos en el otro extremo, al realizar este tipo de contacto dado que cada electrodo estará en contacto con las dos barras, es necesario aislar uno de los lados del electro. En el caso del cátodo,

se debe aislar el lado por donde pasa el positivo ya que se busca que solo el contacto sea con el negativo, lo mismo sucede con el ánodo, pero en sentido inverso. Esta barra se posicionará en la parte superior de las paredes laterales de la celda de electro obtención. A su vez cada barra está conectada por medio de cables (uno al negativo y otro al positivo) a una fuente de poder marca Kenwood PD18-30AD la cual será la encargada de entregar todo el requerimiento energético del proceso.

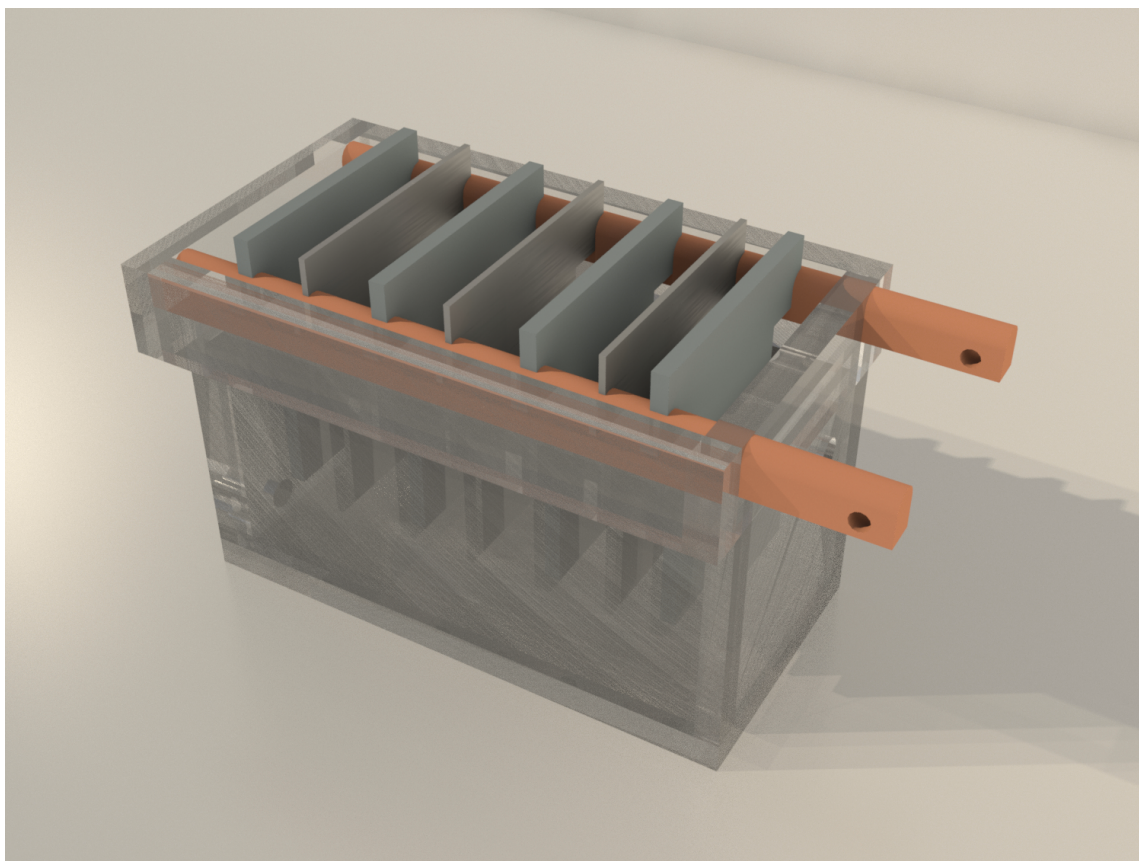
La intensidad de corriente ( $I$ ) requerida para abarcar la superficie de  $144 \text{ cm}^2$  (3 cátodos) a una densidad de corriente ( $i$ ) de  $250 \text{ A/m}^2$  es de  $3,6 \text{ A}$  (ver ANEXO II), es decir, cada cara del cátodo recibirá una intensidad de corriente de  $0,6 \text{ A}$  tal como lo muestra la ilustración 16. Esto es lo que representa un circuito equipotencial debido a que el flujo de corriente es el mismo para cada cara del cátodo.



*Ilustración 16 Representación gráfica del flujo de corriente que ingresa por la barra de cobre y cruza a través de celda de electro obtención con una intensidad de corriente de  $3,6 \text{ A}$ .*

Como se mencionó en las condiciones de operación, el electrolito que se encuentra en la celda de electro obtención debe estar a una temperatura entre

45°C a 50°C y a su vez debe existir la agitación de este. Para lograr esta condición se utilizó un plato calefactor y agitador magnético que se encargó de elevar la temperatura del electrolito cargado que proviene desde la etapa de re-extracción de manera tal que el electrolito ingrese y se mantenga a la temperatura deseada, que estuvo medido constantemente dentro de la celda a través de un termómetro de mercurio. El electrolito desde que sale del calentador y fluye hasta la celda tiene una disminución en la temperatura por efecto transferencias de calor, esto se mitigó aumentando la temperatura de operación a 54°C de manera tal que el electrolito al estar en la celda se encuentre dentro de los parámetros establecidos (45°C – 50°C).



*Ilustración 17 Diseño 3D de celda de electro obtención de cobre, realizada en AutoCAD 2017*

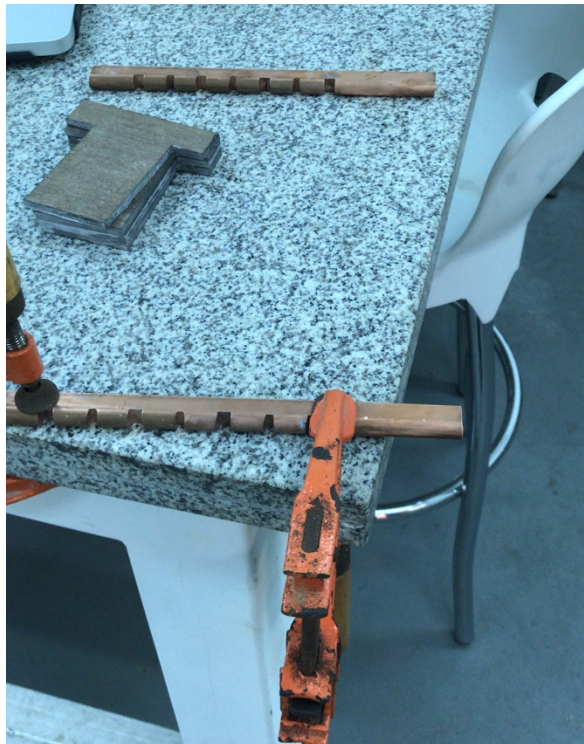


## Construcción de celda de electro obtención

### Materiales de construcción

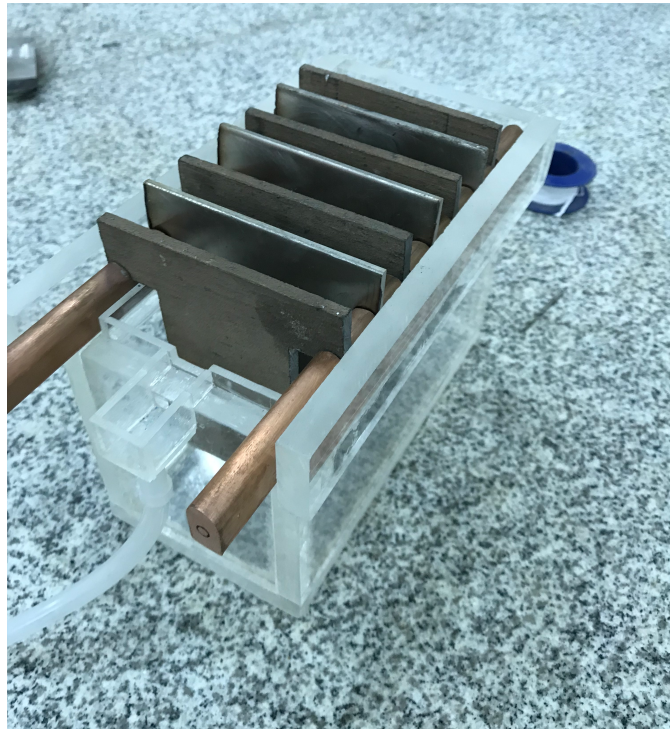
La celda propiamente tal se construyó con acrílico transparente de un espesor de 10 mm, al igual que las anteriores celdas de extracción por solventes. La adhesión de cada pieza se hizo con cloroformo y el posterior sellado de alguna posible filtración con una pasta de viruta y cloroformo.

Las barras conductoras se hicieron a partir de una pletina de cobre la cual fue cortada transversalmente y luego a cada mitad se le cortaron los espacios para cada cátodo y ánodo, de manera tal de obtener una separación cátodo-ánodo de 2 cm. La conexión de las barras de contacto hacia la fuente de poder se hace mediante cables de corriente, cada barra conectado a uno (positivo y negativo), la manera de unir el cable con la barra es a través de uniones planas, que fueron atornilladas a dicha barra.



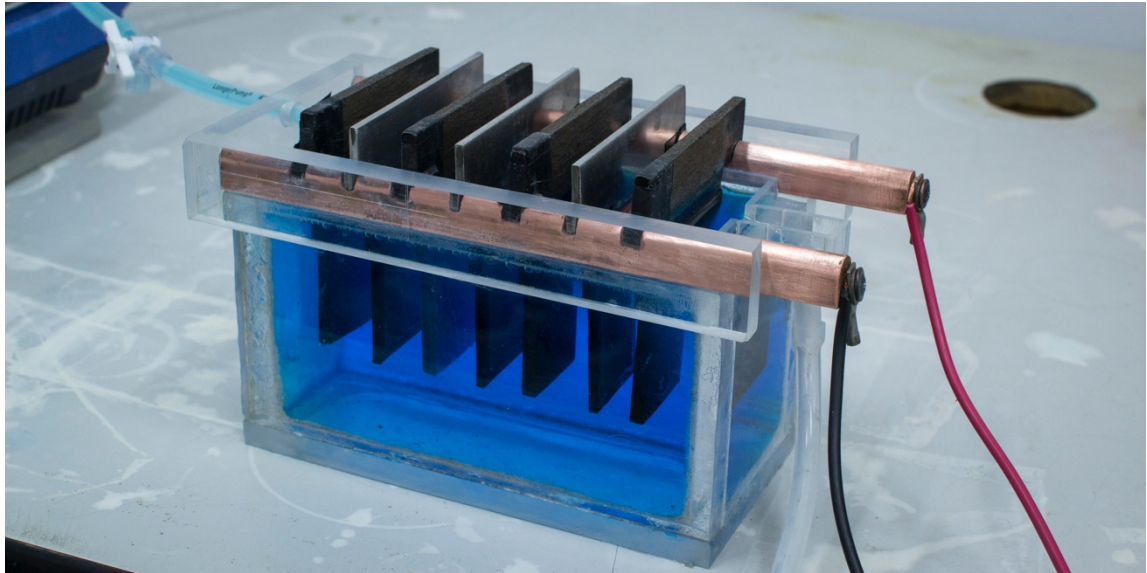
*Ilustración 18 Corte de la pletina de cobre para generar los espacios de contacto con los cátodos y ánodos.*

Luego de pegar las piezas de acrílico para la construcción de la celda, se le agregaron además bordes externos de acrílico de 10 mm a fin de proteger las barras de contacto frente a algún posible rose externo, a su vez por el interior también se agregaron piezas de acrílico de 2 mm de espesor que impiden un posible rebalse de electrolito. El rebalse controlado solo se da por el final de la celda donde se instauró un cubículo de 2 x 2 cm que recibirá el electrolito que sale de la celda por rebalse. En el caso de la entrada de electrolito, se encuentra por el lado opuesto a la salida, y por la parte superior, donde una manguera de silicona longer pump #25 hace ingreso hasta el fondo de la celda para incorporar el electrolito proveniente del calentador y mantener el movimiento de este al interior de la celda.



*Ilustración 19 Ensamble de cátodos y ánodos sobre la barra de alimentación de la celda de electro obtención*





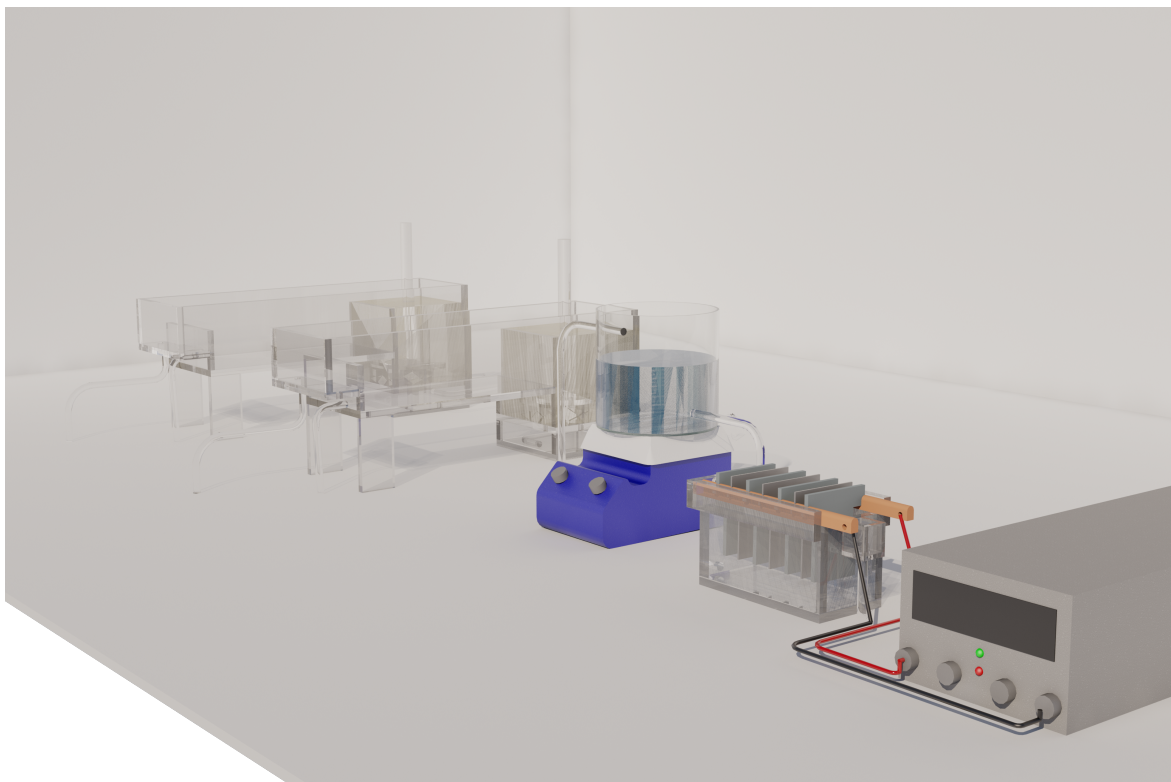
*Ilustración 20 Celda electro obtencion finalizada y llena de electrolito listo para comenzar a operar.*

### Ordenamiento general de la planta piloto de laboratorio

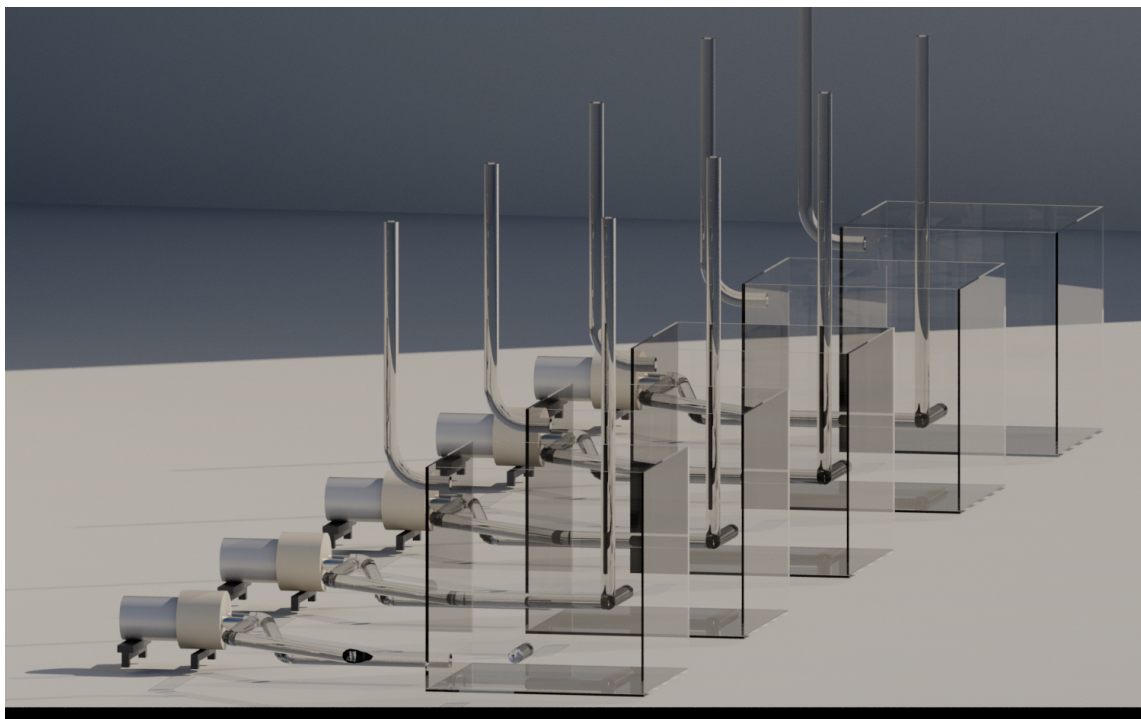
Luego de construir las principales etapas y equipos de cada proceso, viene el momento de comenzar a unir cada una de las etapas de manera tal de que comiencen a operar de forma continua ya que este es el fin principal de una planta piloto.

La planta cuenta con dos niveles superficiales, en el nivel -1 se dispusieron todos los tanques de almacenamientos (TK-PLS, TK-RF, TK-OC, TK-OD, TK-EC, TK-ED) y las respectivas bombas que impulsaran cada uno de los flujos hacia el nivel 1. A su vez las bombas se encuentran conectadas a una fuente de poder que les entrega el suministro energético para su correcto desempeño (12 volts). Dado que cada bomba es capaz de impulsar un gran caudal (2000 mL/min), muy por encima del que se requiere (133 mL/min), la metodología que se aplicó para reducir este flujo es crear una recirculación hacia la misma fuente de succión a través de válvula.

En el nivel 1 se encuentran dispuestas las dos etapas de extracción por solventes (extracción y re-extracción) seguida por el calentador y agitador de electrolito que conlleva a la celda de electro obtención que estará conectada a la fuente de poder que entrega el suministro energético necesario para obtener finalmente como productos, cátodos de cobre de alta pureza.



*Ilustración 21 Vista periférica en 3D de nivel 1 de planta piloto de laboratorio, diseño realizado en AutoCAD 2017*



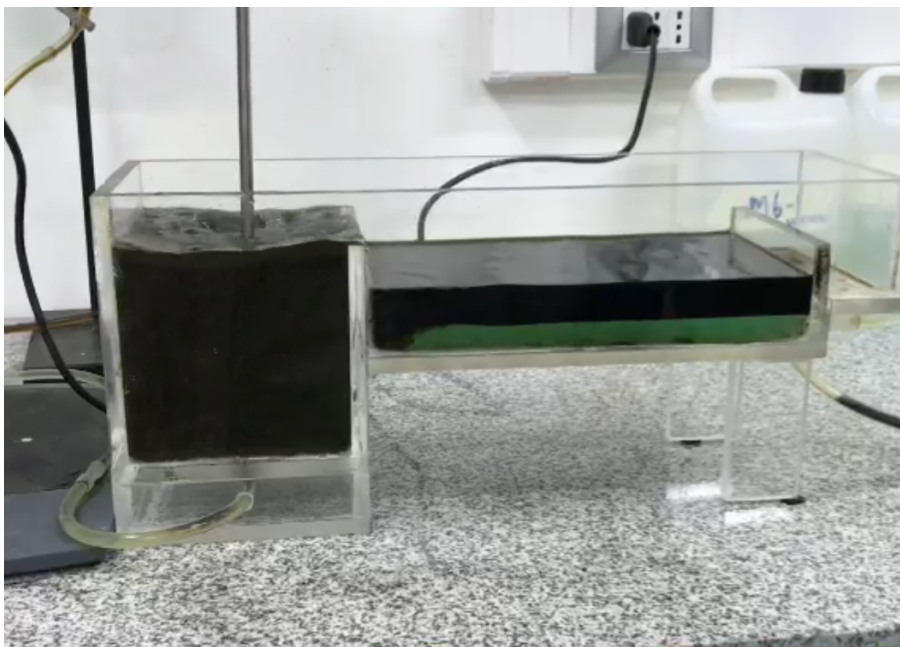
*Ilustración 22 Vista periférica nivel -1 de planta piloto de laboratorio, zona de bombeo de soluciones. Diseño realizado en AutoCAD 2017.*



#### 4. Resultados y discusión

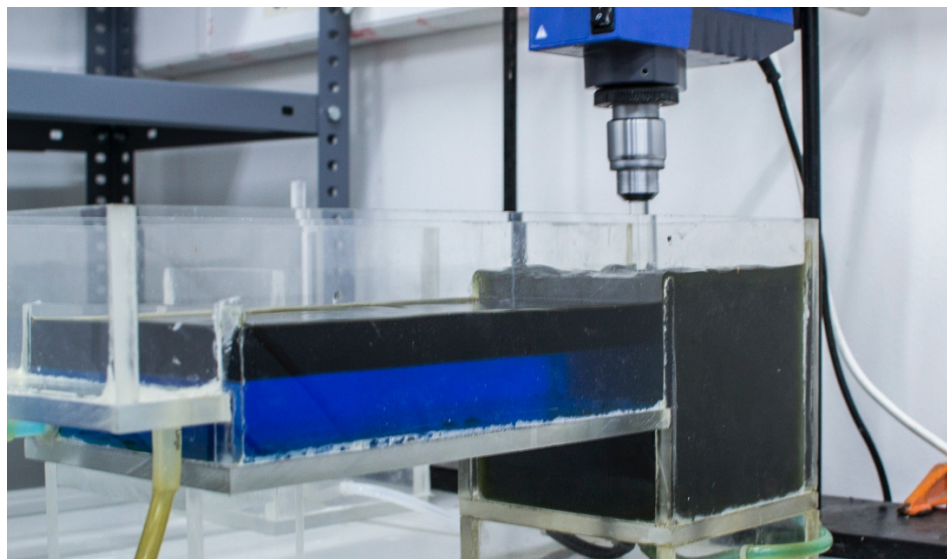
En este capítulo se darán a conocer los resultados obtenidos desde la ejecución de la puesta en marcha de la planta y el análisis e interpretación de estos.

Uno de los primeros resultados obtenidos, es la construcción finalizada y el ordenamiento correcto de cada etapa. Todas interconectadas listas para comenzar a operar en continuo. Previamente se hicieron variadas pruebas de cada unidad para verificar el correcto funcionamiento, comenzando por la etapa de extracción tal como se aprecia en la ilustración 23. Luego ocurre la misma prueba en la etapa de re-extracción tal como la ilustración 24 lo muestra. Y finalmente se realizó una prueba de la unidad de electro obtención con su respectivo calentador. Como resultado se obtuvo un correcto funcionamiento por parte de cada una de las etapas del proceso.



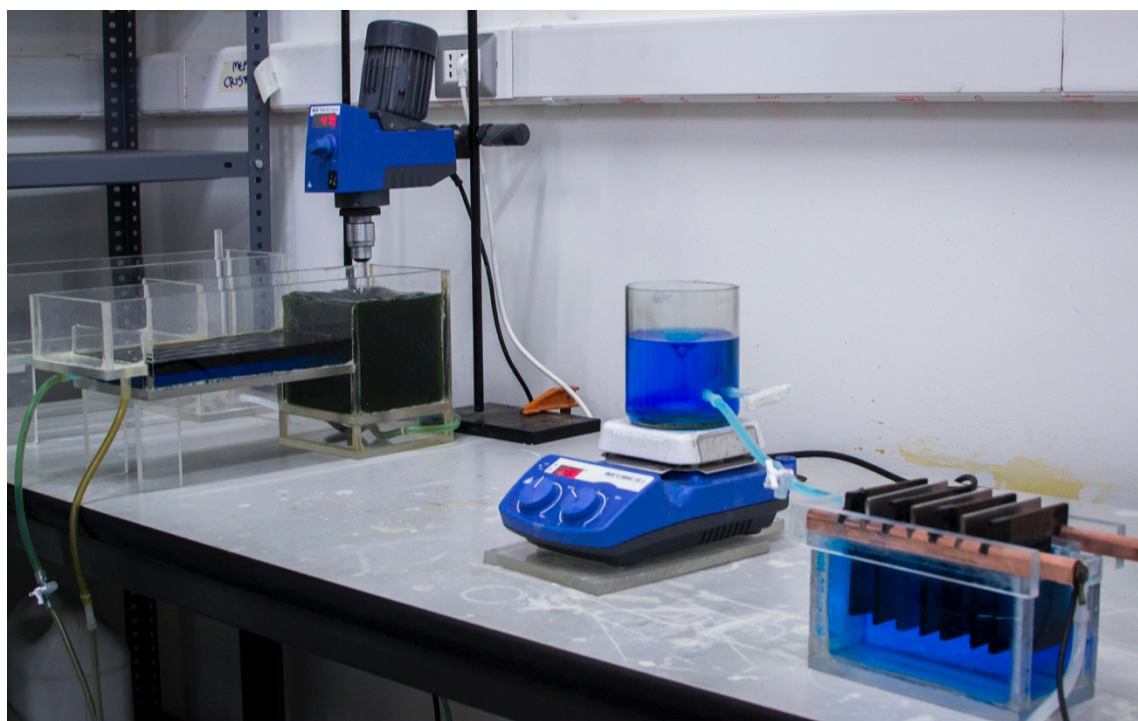
*Ilustración 23 Unidad de Extracción durante prueba de funcionamiento.*





*Ilustración 24 Unidad de re-extracción durante prueba de funcionamiento.*

Luego de cada una de las pruebas, se procedió a operar la planta en continuo, tal como se aprecia en la ilustración 25:



*Ilustración 25 Planta piloto de laboratorio de extracción por solvente y electro obtención de cobre en funcionamiento.*

#### 4.1. Resultados etapa electro obtención

Calidad del cobre obtenido.

La calidad del cobre se puede definir en dos áreas. La primera es calidad física y la segunda es calidad química.

Existen especificaciones técnicas de pureza de los cátodos electro obtenidos. La más utilizada es el cátodo grado A cuya norma británica BS 6017 del año 1982, establece las especificaciones de composición química tal como lo muestra la tabla 4:

*Tabla 4 Composición química de un cátodo de cobre grado A.*

Elemento	%
Cobre (Cu)	>99,96
Plomo (Pb)	5 ppm, máx.
Hierro (Fe)	10 ppm, máx.
Azufre (S)	15 ppm, máx.
Selenio (Se)	2 ppm, máx.
Teluro (Te)	2 ppm, máx.
Bismuto (Bi)	2 ppm, máx.
Antimonio (Sb)	4 ppm, máx.
Arsénico (As)	5 ppm, máx.
Plata (Ag)	25 ppm, máx.

La calidad química del cátodo se determina por análisis químico de pureza (%Cu) e impurezas (máximo permisible). En este caso no se analizará tal factor, pero es importante considerar estos valores.

La calidad física se determina en forma visual, de tal manera que el cátodo obtenido tenga una superficie lisa, pareja, compacta y esté libre de rugosidades y nódulos. También se debe tener cuidado de cumplir con las especificaciones de dimensiones y espesor del cátodo.

En una Tabla de calidad física, se fija por ejemplo que los nódulos no ocupen una superficie mayor del 20% del total del cátodo y que a la vez estos nódulos no superen los 6 mm de tamaño.

Además, se establece que no haya manchas de orgánico, sulfato ni plomo presentes. Que el depósito sea parejo, del mismo espesor en toda la superficie del cátodo y con los bordes verticales parejos y sin áreas de falta de depósito o que el depósito esté “quemado” (en la práctica estos cátodos se denominan “cátodos apolillados”)

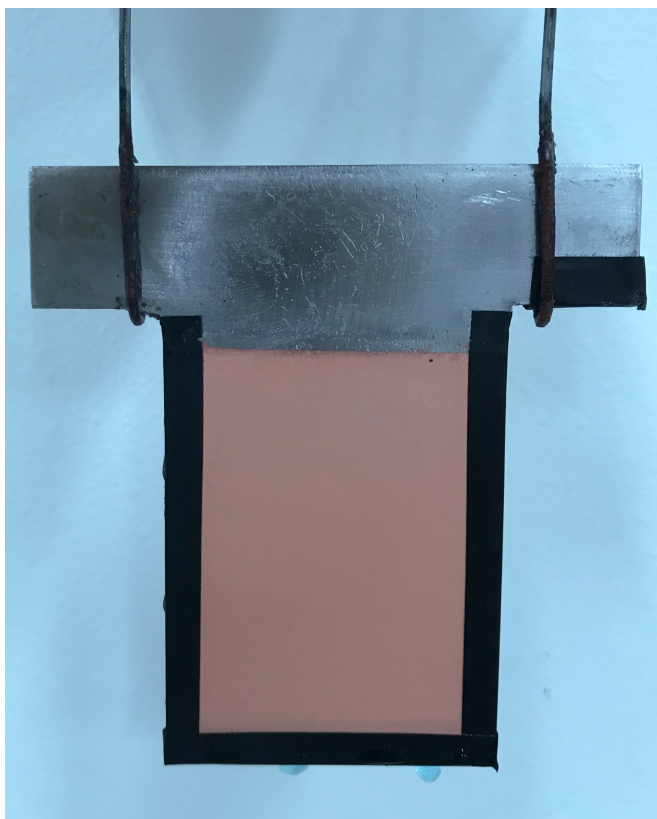
En una de las pruebas realizadas, luego de 3 horas de operación de la celda al finalizar el proceso de electro obtención se obtuvo un deposito con textura porosa, y el resto de los cátodos tenían un aspecto quemado. Evidentemente la calidad física de los cátodos no es buena, algún acontecimiento ocurrió que provoco esta irregularidad de los cátodos. Lo que provocó que el cátodo quedara con esta textura (ilustración 26) fue que gran parte del flujo de corriente paso solo por ese cátodo, lo que genero un aumento significativo en la densidad de corriente, era mucha intensidad de corriente por la superficie reducida de depósito. Esto se debe a que no se produjo el contacto correcto entre los ánodos y la barra de contacto, por lo que toda la corriente pasó solo por el ánodo donde había contacto. Al revisar los ánodos y la zona donde hacen contacto, se apreció que producto de la misma liberación de oxígeno, se forma óxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) en la superficie de contacto, este óxido en algunos casos dificulta el paso de corriente, pero a su vez la capa de óxido de plomo que está sumergida dentro de la celda es la que funciona como activador del proceso. La medida que se tomo fue que se pulió la solo la zona de los ánodos que hace contacto con la barra de alimentación.





*Ilustración 26 Cátodo de cobre de mala calidad física, textura porosa electro obtenido en una de las pruebas*

Al volver a realizar la prueba se procuró que los ánodos estuvieran bien posicionados y que hicieran contacto. Una manera simple de ver si fluye corriente a través del ánodo, es observar si se produce el “burbujeo” en las superficies, esto se debe a la reacción de oxidación que allí toma lugar. Este efecto se apreció en todas las superficies de los ánodos, lo que quiere decir que esta vez sí circuló la corriente que corresponde a través de cada ánodo. La diferencia en la calidad física entre la prueba anterior y esta es notoria, se puede apreciar en la ilustración 27.



*Ilustración 27 Cátodo de cobre electro obtenido, aun sin despegar, de buena calidad física.*

## Ejecución prueba de electro obtención

Con el objeto de realizar un monitoreo del proceso de electro obtención se llevó a cabo una prueba de esta etapa.

En el siguiente listado se presentan los parámetros operacionales usados para llevar a cabo el experimento de prueba de la celda de electro obtención:

- Concentración del electrolito: 50 g/L de  $\text{Cu}^{+2}$  y 180 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Caudal de electrolito: 30 cc/min.
- Corriente aplicada: 3,67 A.
- Densidad de corriente (i): 254,8  $\text{A/m}^2$ .
- Duración del experimento: 4 horas y 1 minuto.

A lo largo de la duración de esta experiencia, se midieron el voltaje de la celda, la temperatura y la caída de voltaje en los cátodos y ánodos, medida a través de un multímetro. Cada medición tuvo un intervalo de 15 minutos a partir desde el momento en que se dio inicio al flujo de corriente.

Luego de completar la experiencia, se procesaron los datos obtenidos desde las mediciones y se expresan mediante la gráfica 1 y gráfica 2.

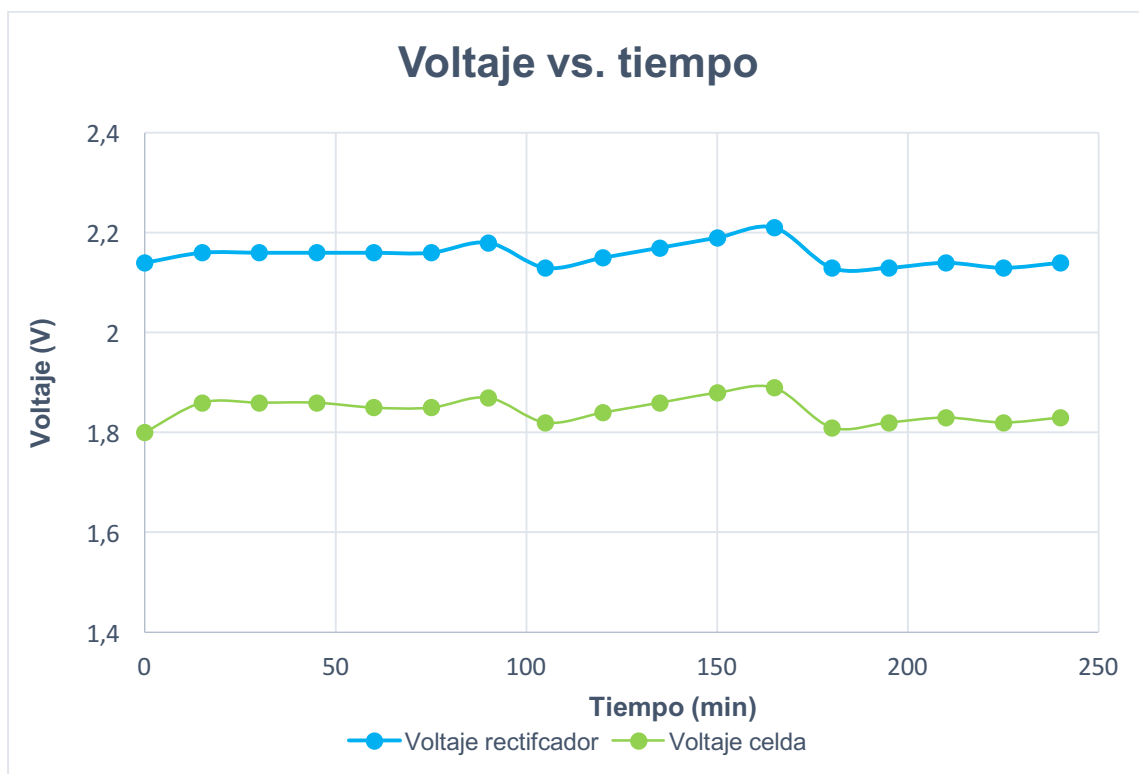


Gráfico 1 Comportamiento del voltaje medido en la fuente de alimentación en relación a la diferencia de potencial que existe entre un cátodo y un ánodo, medido a través de un multímetro.

La gráfica representa el monitoreo de la evolución del voltaje del rectificador, en este caso de la fuente de alimentación durante el desarrollo del experimento. Se puede apreciar que se mantuvo entre valores de 2,13 – 2,20 V, pese a tener algunos puntos de mayor voltaje, el voltaje promedio de la celda durante toda la experiencia es de 2,16 V. Si se compara con la literatura explicada en el capítulo del marco teórico, el voltaje de celda se encuentra levemente por encima de obtenidos empíricamente y dentro de lo que se puede encontrar en la literatura actual.

Del mismo modo, el gráfico presenta la evolución del voltaje de la celda, que se midió mediante un multímetro conectado al cátodo y al ánodo. Se aprecia que el voltaje se mantiene entre 1,80 – 1,88 V, con un valor promedio de 1,84V, además en comparación con el voltaje de la fuente de alimentación, ambas curvas tienen un comportamiento idéntico a lo largo de toda la experiencia.

El voltaje de celda en electro obtención es el resultado de la suma de varios voltajes presentes en el sistema; entre ellas se encuentran la diferencia entre

los potenciales de equilibrio ( $E_e$ ) de las reacciones catódica y anódica, los sobre potenciales catódico y anódico (dados por la densidad de corriente utilizada), la caída de voltaje que se genera producto de la resistencia que presenta el electrolito al paso de la corriente, las pérdidas operacionales, etc. Por este motivo, si uno de los objetivos es reducir el voltaje de celda se debe tratar de reducir uno o más de los parámetros anteriormente mencionados.

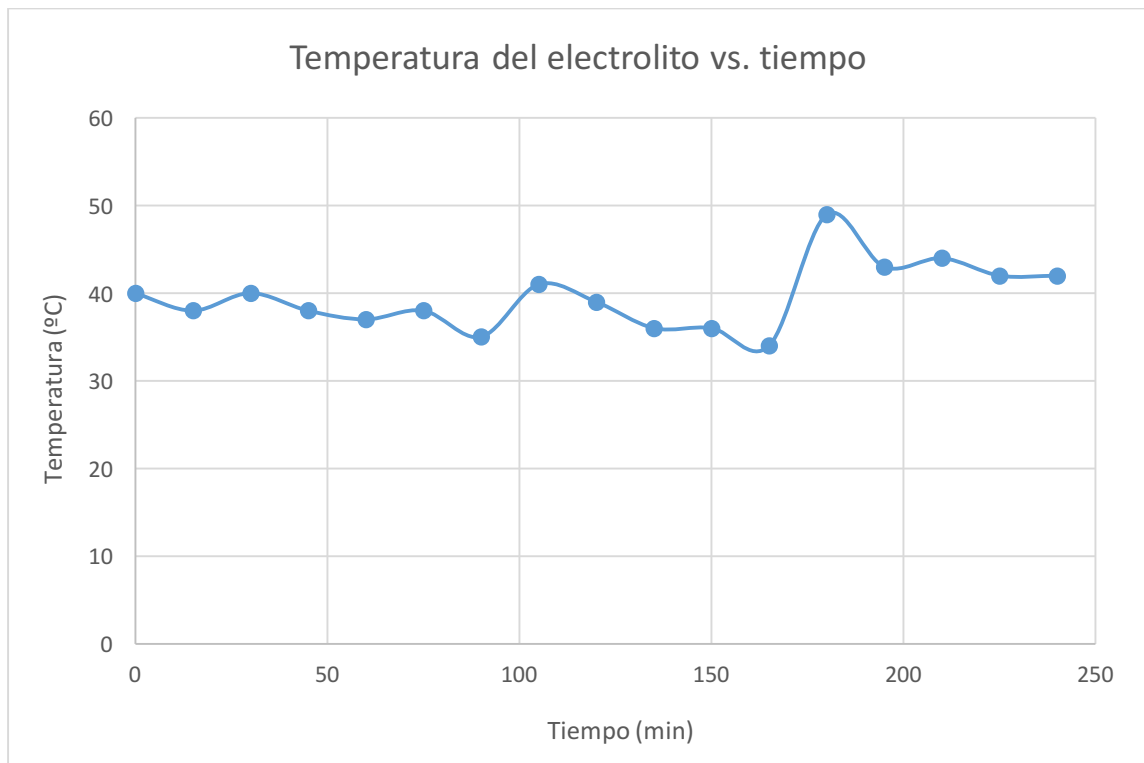


Gráfico 2 Medición de la temperatura del electrolito en la celda de electro obtención con un intervalo de 15 minutos

En el gráfico 2 se aprecia el comportamiento de la temperatura del electrolito a lo largo de todo el proceso, con un promedio de 40 °C, un valor que está por debajo de lo que está demostrado científicamente, sin embargo, se pueden obtener algunos resultados interesantes. Como bien se mencionó en el marco teórico, la temperatura del electrolito tiene una incidencia en lo que es el proceso de electro obtención, especialmente en el voltaje de la celda, un incremento en la temperatura ocasiona una disminución del voltaje, ya que provoca efectos en la movilidad iónica, solubilidad del cobre y viscosidad de las

soluciones. La suma de estos efectos resulta en un mayor transporte de masa, lo que aumenta la velocidad relativa de las soluciones con respecto a los electrodos, disminuyendo la capa de difusión. Esto genera un menor sobre potencial tanto para la reacción catódica como para la anódica. Con base en estos fundamentos y analizando los gráficos 1 y 2, se observa que, si la temperatura aumenta, el voltaje disminuye, el caso que más hace notar esto es para el minuto 180 donde se alcanza la temperatura más alta de la experiencia ( $49^{\circ}\text{C}$ ), se tiene un voltaje de 2,13V, esta es el voltaje más bajo obtenida a lo largo de todo el experimento. Ahora bien, en el otro extremo, analizando la temperatura más baja obtenida ( $34^{\circ}\text{C}$ ), se obtiene el valor más elevado de voltaje en la celda (2,21V).

En efecto, se comprueba el hecho de que el voltaje de celda disminuye al existir un incremento de la temperatura del electrolito. Se debe considerar trabajar con la temperatura ideal ( $45 - 50^{\circ}\text{C}$ ) en el electrolito, de manera de lograr disminuir el voltaje de la celda ya que así disminuyen los costes energéticos.

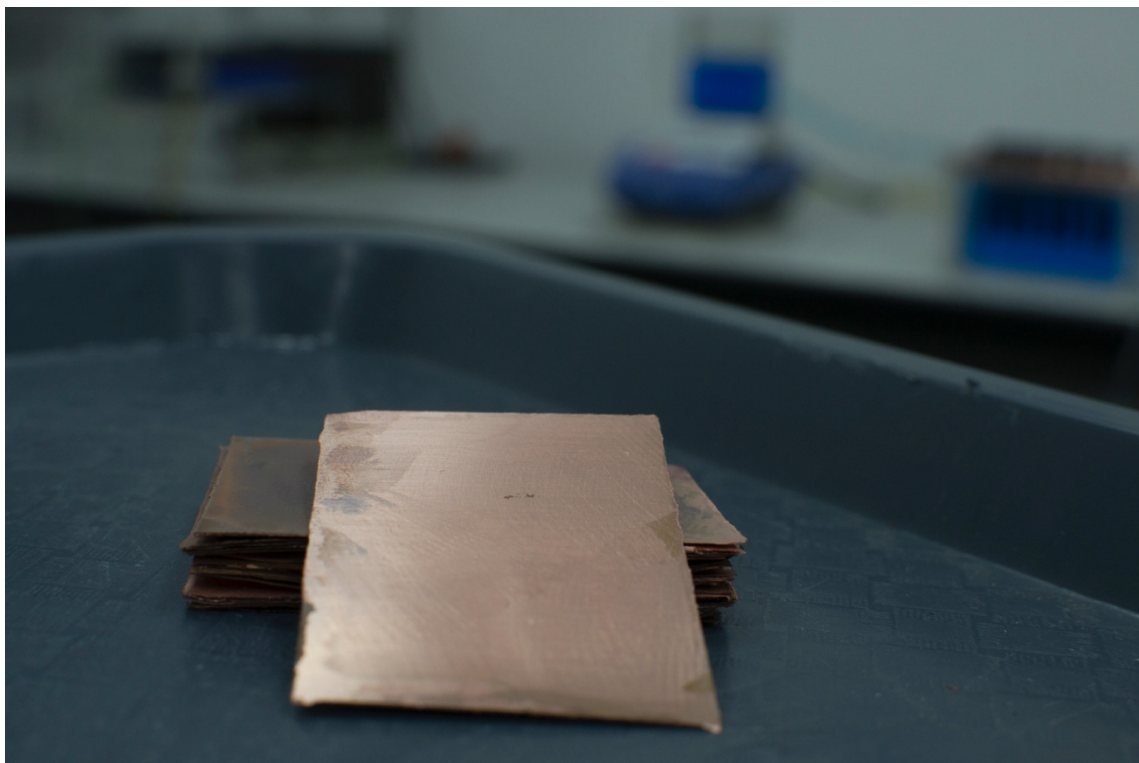
La producción teórica de cobre calculada mediante la ley de Faraday debería ser de 17,51 g de cobre. Luego de concluir la experiencia y despegar los cátodos, fueron pesados y se obtuvo una masa de 17,2 g de cobre. Con estos datos se puede determinar un valor importante dentro del proceso como lo es la eficiencia de corriente. Para esta experiencia se tuvo un 98,22% de eficiencia de corriente, lo cual es muy bueno.



*Ilustración 28 Producción obtenida de cátodos de cobre, 17,2 g en un tiempo de 4 horas.*

Desde el punto de vista de consumo energético, el experimento tuvo un consumo de 1573,6 kWh/t cátodo.

Respecto a la planta en general, funciona adecuadamente, no se aprecian filtraciones, logra el propósito final, que es obtener cátodos de cobre a una producción de 4 g/h aproximadamente. En un futuro se puede considerar la expansión de la etapa electro obtención, agregando otra celda, o construyendo una de mayor capacidad, perfectamente se podría doblar la capacidad productiva de cobre, ya que para efectos de diseño se consideró que el flujo de orgánico sería 4 veces más que el de electrolito cargado hacia la etapa de electro obtención. Pero se puede considerar que sea solo 2 veces más que el flujo de electrolito cargado, con esto es posible duplicar la capacidad productiva.



*Ilustración 29 Cátodos de cobre electro obtenidos. Cristobal paez9*



## 5. Conclusiones

1. La operación de un circuito continuo de nivel de laboratorio permite obtener y analizar una variedad de información, que podría ser útil para diseños a escala industrial. Para que los resultados tengan una validez adecuada, hay que procurar cuidar varios aspectos operativos relevantes. Así, por ejemplo, los flujos deben ser preciso y se debe tener una razón O/A lo más cercana a 1 posible para mantener un buen mezclado, de forma que, cuando sea necesario se deberán implementar flujos re circulantes. Los agitadores deben rotar lo suficientemente rápido para lograr una buena mezcla, pero a la vez no tanto como para formar emulsiones que provoquen grandes arrastres.
2. En la electro obtención de cobre, la temperatura es una variable que influye fuertemente respecto del consumo energético y de la eficiencia de corriente, ya que actúa directamente sobre el voltaje de celda. Mientras más baja es la temperatura, más alta es el voltaje y por lo tanto mayor es el consumo energético. Esto se debe principalmente a la resistencia del electrolito ( $R_e$ ), ya que esta es dependiente de la temperatura.
3. Es importante considerar a futuro, realizar muestreo en cada etapa, ya sea, tomar muestras que sean analizadas mediante análisis químico, o mediante análisis de volumetría, con el fin de saber la concentración exacta de Cu, Fe y otros elementos. A su vez, los muestreos deben tener una frecuencia adecuada frente a los cambios de sistema y de parámetros de operación.

4. La planta piloto de laboratorio puede ser dispuesta sobre una superficie de 2mx1,50m, lo que hace que requiera una superficie razonable, puede ser un mesón. Esto con el fin de cumplir uno de los objetivos propuestos, el cual es utilizar la planta para efectos de difusión de la carrera y para actividades de vinculación con el medio, ya que puede ser transportada sin requerir mucho espacio, siempre y cuando se tomen las precauciones de seguridad correspondientes.
  
5. Una conclusión a modo personal, pero de gran significancia es el hecho de haber construido cada equipo con las propias manos. Todo este proceso generó una sinergia en distintas áreas, que van más allá de lo enfocado en metalurgia, tales como; hidráulica en el trabajo de bombas y manejo de fluidos, electricidad en como configurar los circuitos de corriente para cada etapa, diseño gráfico para generar los planos y el modelo 3D de cómo se vería representada cada unidad de la forma más real posible, y el uso de variadas herramientas de construcción, de las cuales nunca se había hecho uso de ellas.  
Esto genera competencias y nuevas habilidades que logran un mejor desempeño a futuro. Por lo que haber tomado la decisión de hacer todo personalmente con las propias manos fue algo muy bueno, en vez de mandar a hacer todo y después solo interconectar.

## 6. Bibliografía

1. Castillo, J., Biela, F., y Navarro, P. (2012). Estudio de separación de fases en sistemas liquido-liquido usando LIX 984N en fase orgánica. *Revista de metalurgia*, 48(2), 107-117.
2. Benavente, O., Hernandez, M., y Sagredo, F. (2013). Estimación y modelización de arrastres de organico en acuoso (O/A) en pruebas de laboratorio de planta de extracción por solventes (SX) de cobre. *Revista de metalurgia*, 49(2), 92-99.
3. Cáceres, G. (2011). *Electro obtención de cobre supervisores*. Curso de capacitación ENAMi. Universidad de Atacama.Chile
4. Caceres, G. (2011). Curso avanzado hidrometalurgia y electrometalurgia. Trabajo presentado en clase de Hidrometalurgia, Mayo, Chile.
5. Bergh, L., Jamsa-Jounela, S., y Hodouin, D. (2000). State of art in copper hydrometallurgic processes control. *IFAC Future trends in automation in mineral and metal processing*.
6. Taylor, A., (1997), - Copper SX/EW Seminar: Basic principals, Alternatives, Plant design. ALTA Metallurgical Services Publication.
7. Toro Jara, S. (2013). Influencia de las variables de control en la alimentación y recuperación de Cobre en el proceso de extracción por solventes. Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/handle/10.4151/9356>

8. Beroíza Celedón, L. (2014). Levantamiento de procesos en áreas de extracción por solventes y electro-obtención en Compañía Minera Cerro Colorado. Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/handle/10.4151/9352>
9. Grágeda Zegarra, M. (2007). Diseño, Desarrollo Experimental y Modelación Matemática de una Celda de Electro Obtención de Cobre Basada en EDR y Caracterización Físico-Química del Electro Depósito. Recuperado de <http://www.repositorio.uchile.cl/handle/2250/102994>
10. Henríquez Muñoz, J. (2011). Estudio de Eficiencia Energética Utilizando Tecnología Optibar. Recuperado de [http://repositorio.udec.cl/bitstream/handle/11594/855/Tesis\\_Estudio\\_de\\_Eficiencia\\_Energetica\\_Utilizando.Image.Marked.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://repositorio.udec.cl/bitstream/handle/11594/855/Tesis_Estudio_de_Eficiencia_Energetica_Utilizando.Image.Marked.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
11. Arriagada Hernández, P. (2006). Diseño, Construcción y Optimización de una Celda de Electro Obtención de Cobre con Cátodo Particulado Móvil Basada en Electro Diálisis Reactiva. Recuperado de <http://www.repositorio.uchile.cl/handle/2250/102857>
12. Farías Villegas, M. (2008). Estudio de la Corrosión de Ánodos de Plomo Utilizados en Electro Obtención de Cobre por Medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microsonda (EDS). Recuperado de <http://www.repositorio.uchile.cl/handle/2250/103293>

## 7. Anexos

### 7.1. ANEXO I

#### **Determinación estequiométrica generación de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en electro obtención.**

La reacción de oxidación del agua (ecuación 9) indica que por cada mol-g de cobre que se deposita sobre el cátodo se genera sobre el ánodo un mol-g de ácido sulfúrico y medio mol-g de oxígeno gas.

Como 1 mol-g de Cu pesa 63,54 g y 1 mol-g de  $H_2SO_4$  pesa 98g, entonces la cantidad de ácido sulfúrico que se genera sobre el ánodo es:

$$\frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{63,54 \text{ g Cu}} = 1,54 \frac{\text{g } H_2SO_4}{\text{g Cu}}$$

o bien

$$1,54 \frac{\text{kg } H_2SO_4}{\text{kg Cu}}$$

## 7.2. ANEXO II

### Diseño etapa de electro obtención

Parámetros de diseño:

$\rho_I$	0,94
$E \cdot E_{Cu}$	$1,185 \frac{g}{A \times h}$
$i$	$250 \frac{A}{m^2}$
<b>Producción</b>	$4 \frac{g}{h}$
$S_{catodo}$	$48cm^2$
$\Delta Cu$	$2 \frac{g}{L}$

Para diseñar la etapa de electro obtención se deben considerar los siguientes criterios de diseño:

$$Produccion = \Delta Cu \times F_{ER}$$

$$F_{ER} = \frac{4 \frac{g}{h}}{2 \frac{g}{L}}$$

$$F_{ER} = 2 \frac{L}{h}$$

$$F_{ER} = \frac{1}{4} F_O$$

### Criterios para el diseño del mezclador

Para calcular el volumen del mezclador se requiere fijar el tiempo de retención y los flujos de entrada. Si  $F_{total}$  es el flujo total entrando al mezclador, entonces, el volumen del mezclador es:

$$F_{total} = F_O + F_A + F_{Re}$$

$$F_{total} = 8 \frac{L}{h} + 8 \frac{L}{h} + 1,6 \frac{L}{h}$$

$$F_{total} = 17,6 \frac{L}{h} \approx 18 \frac{L}{h} = 300 \frac{cm^3}{min}$$

$$V_{mezclador} = F_{total} \times t_R$$

$$V_{mezclador} = 300 \frac{cm^3}{min} \times 6 \text{ min}$$

$$V_{mezclador} = 1800 \text{ cm}^3$$

Agregando una holgura de 10%

$$V_{mezclador} = 1800 \text{ cm}^3 \times 1,1 = 1980 \text{ cm}^3 \approx 2000 \text{ cm}^3$$

La geometría del mezclador es cúbica, por lo que al aplicar raíz cubica se

$$Largo \times ancho \times alto = 12,59 \text{ cm} \times 12,59 \text{ cm} \times 12,59 \text{ cm}$$

### Criterios para el diseño del decantador

Para dimensionar el decantador, interesa conocer la superficie y la velocidad de flujo. Ambos conceptos se resumen en el flujo específico, el cual toma valores entre 3 y 5 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup>.

Se aplica la siguiente relación para calcular el área del decantador:

$$F_E = \frac{F_{total}}{S_{decantador}}$$

$$S_{decantador} = \frac{16 \frac{L}{h}}{1800 \frac{L}{h \times m^2}}$$

$$S_{decantador} = 0,008 \text{ m}^2 \approx 0,009 \text{ m}^2 = 90 \text{ cm}^2$$

$$L_{decantador} = \frac{S_{decantador}}{A_{decantador}}$$

Es importante considerar que a las magnitudes calculadas debe añadirse una holgura necesaria para colocar las singularidades de la zona, a fin de evitar posibles rebalses.

### Calculo de velocidad de agitación del rotor

$$N^3 D^2 < 20$$

D= Diámetro en pies

N= Rev/s

Si D= 0,26 pies (8 cm)

Entonces, N no debe ser mayor a 6,66 Rev/s, o lo que es igual a 399,8 RPM.



Por lo tanto, se establece 395 RPM como la velocidad de agitación del rotor en el mezclador.

### **Velocidad de depósito**

$$V_d = \rho_I \times E \cdot E_{Cu} \times \frac{i}{100^2}$$

$$V_d = 0,94 \times 1,185 \times \frac{250}{100^2}$$

$$V_d = 0,0278 \frac{g}{h \times cm^2}$$

### **Superficie catódica total**

Se calcula de la manera siguiente:

$$S_{catodica\ total} = \frac{\text{Producción}}{V_d}$$

$$S_{catodica\ total} = \frac{4}{0,0278}$$

$$S_{catodica\ total} = 143,8\ cm^2 \approx 144\ cm^2$$

$$N^{\circ}_{catodos} = \frac{S_{catódica\ total}}{S_{cátodo}}$$

$$N^{\circ}_{catodos} = \frac{144\ cm^2}{48\ cm^2}$$

$$N^{\circ}_{catodos} = 3\ cátodos$$

$$N^{\circ}_{anodos} = N^{\circ}_{catodos} + 1$$

$$N^{\circ}_{anodos} = 4\ ánodos$$

### Cálculo de intensidad de corriente requerida

$$I = i \times S_{\text{catodica total}}$$

$$I = 250 \frac{A}{m^2} \times \frac{144 cm^2}{100^2 \frac{cm^2}{m^2}}$$

$$I = 3,6 A$$

### 7.3. ANEXO III

Datos obtenidos desde prueba de electro obtención, con una duración de 4 horas.

Hora	Tiempo (min)	Fuente alimentación CC		Multímetro	Temperatura (°C)
		Intensidad (A)	Voltaje (V)	Voltaje (V)	
11:25	0	3,68	2,14	1,80	40
11:40	15	3,68	2,16	1,86	38
11:55	30	3,68	2,16	1,86	40
12:10	45	3,68	2,16	1,86	38
12:25	60	3,68	2,16	1,85	37
12:40	75	3,68	2,16	1,85	38
12:55	90	3,68	2,18	1,87	35
13:10	105	3,68	2,13	1,82	41
13:25	120	3,68	2,15	1,84	39
13:40	135	3,68	2,17	1,86	36
13:55	150	3,68	2,19	1,88	36
14:10	165	3,68	2,21	1,89	34
14:25	180	3,68	2,13	1,81	49
14:40	195	3,68	2,13	1,82	43
14:55	210	3,68	2,14	1,83	44
15:10	225	3,68	2,13	1,82	42
15:25	240	3,68	2,14	1,83	42
<b>Promedio</b>		3,68	2,16	1,84	40

#### 7.4. ANEXO IV

##### **Determinación masa de cobre depositada teórica para prueba experimental**

A partir de la ley de Faraday se puede determinar este valor. Previamente fijando los parámetros de operación previamente definidos:

$$P = \frac{M}{n \times F} \times I \times t$$

$$P = \frac{63,54 \frac{g}{mol}}{2 \times 96500 \frac{A \times s}{mol}} \times 3,68 A \times 14460 s$$

$$P = 17,51 g$$

##### **Determinación eficiencia de corriente**

$$\rho_I = \frac{\text{Peso real}}{\text{Peso teorico}} \times 100$$

Peso teórico está dado por la ley de Faraday.

$$\rho_I = \frac{17,2 g}{17,51 g} \times 100$$

$$\rho_I = 98,22 \%$$

### Determinación de consumo de energía

$$W = 0,84 \times \frac{V_{celda}}{\rho_I} \times 10^5 \text{ , kWh/T}_{\text{cátodo}}$$

$$W = 0,84 \times \frac{1,84}{98,22} \times 10^5$$

$$W = 1573,6 \frac{kWh}{T_{\text{cátodo}}}$$